

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 DÉCEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER, PUIS DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **GEORGES DE RHAM**, Professeur aux Universités de Lausanne et de Genève, qui assiste à la séance.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu ce matin, à Paris, de M. **EMMANUEL DE MARGERIE**.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance par M. **CHARLES JACOB**. M. le Président invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant une minute, en signe de deuil.

M. le **PRÉSIDENT** signale que l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le jour de l'An, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le lundi 4 janvier 1954.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le méso-aminonaphtacène, sa constitution et quelques dérivés.* Note (*) de MM. **CHARLES DUFRAISSE**, **ANDRÉ ÉTIENNE** et **BERNARD RÜTIMEYER**.

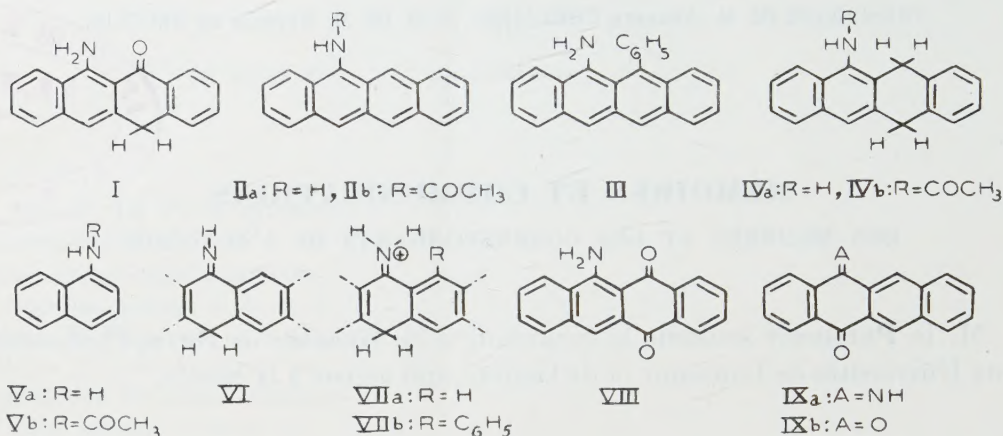
La réduction d'une méso-aminonaphtacénone et l'aromatisation du corps hydrogéné intermédiaire conduisent à l'aminonaphtacène. L'existence de deux formes tautomères a été établie à l'aide des spectres d'absorption.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ nous avons montré que la phénylation de l'amino-9 hydroxy-12 naphtacène sous sa forme tautomère aminocétonique, I, avait conduit à l'amino-9 phényl-12 naphtacène, III. A partir de la même

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et B. RÜTIMEYER, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 642.

matière première nous avons tenté d'obtenir l'amino-9 naphtacène simple, *IIa*, par la réduction de sa fonction carbonyle. Cette naphtacène-amine a effectivement été isolée; ses propriétés chimiques et physiques sont comparées à celles de son dérivé phénylé, *III*.



a. La réduction de l'amino-9 naphthacénone-12 se fait par l'hydruure double de lithium et d'aluminium en atmosphère inerte. Cependant ce réactif, très énergétique, ne permet pas de s'arrêter au stade d'amine aromatique, *IIa*, mais conduit directement, par une hydrogénation plus poussée, à l'amino-9 dihydro-11.12 naphtacène, C₁₈H₁₅N, *IVa*, F_{inst} 173-174°, plaquettes incolores (alcool propylique). Par acétylation, on obtient l'acétylamino-9 dihydro-11.12 naphtacène, C₂₀H₁₇NO, *IVb*, F_{inst} 245-246°, aiguilles incolores (toluène).

Du fait de la grande sensibilité de l'aminonaphthacénone, *I*, vis-à-vis de l'oxygène en milieu alcalin, nous n'avons pas pu éviter, durant cette réduction, la formation d'une petite quantité d'amino-9 naphthacènequinone-11.12, *VIII*, F_{inst} 273-274°. Ce corps, identifié avec un échantillon authentique pur ⁽²⁾, F_{inst} 273-274° (xylène), a été régulièrement préparé en soumettant à l'action de l'oxygène une solution d'aminonaphthacénone, *I*, en potasse méthylique. Dans cette réaction, il se forme cependant en prépondérance, à côté de *VIII*, un produit de doublement (F_{inst} 318°), déjà obtenu ⁽³⁾.

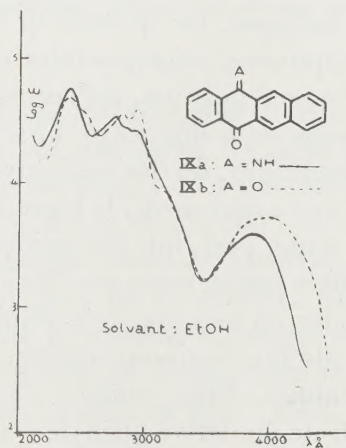
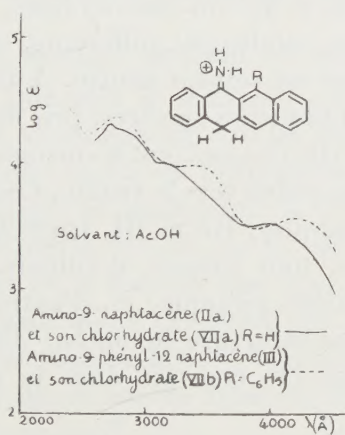
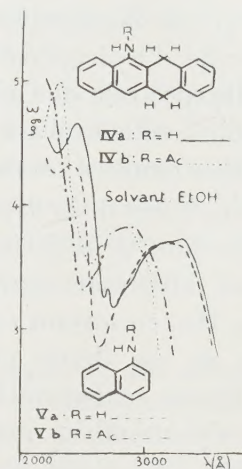
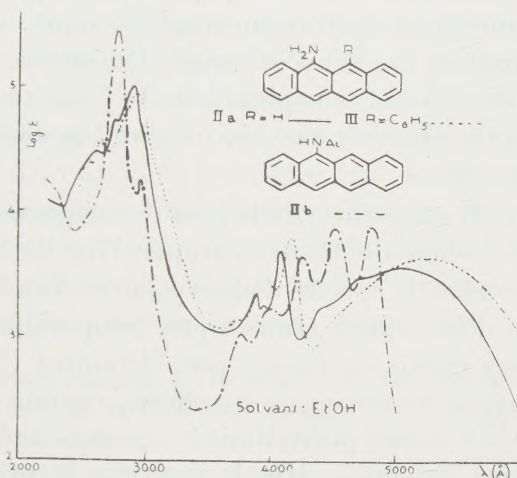
b. Les deux produits dihydronaphthacéniques, *IVa* et *IVb*, déshydrogénés par le soufre vers 220° sous vide, se transforment en corps aromatisés correspondants *IIa* et *IIb*. L'amino-9 naphtacène, C₁₈H₁₃N, *IIa*, F_{inst} 263-264° (bisublimé) se présente sous forme de longues aiguilles violet pourpre, lentement altérables à l'air, mais stables sous vide. Son chlorhydrate, C₁₈H₁₄NCl, *VIIa*,

⁽²⁾ Échantillon procuré par M. C. Marschalk. C. MARSCHALK et C. STUMM, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 15, 1948, p. 418.

⁽³⁾ R. BUCOURT, travail inédit.

fusion peu nette vers 220° , est un corps jaune, se décomposant lentement à la température ordinaire et plus rapidement par la chaleur.

L'action du chlorure d'acétyle sur l'amine, IIa, donne l'acétylamino-9 naphtacène, $C_{20}H_{15}NO$, IIb, $F_{\text{inst}} 279-280^{\circ}$, aiguilles jaunes (alcool propylique), fortement fluorescent en solution organique. Il est identique au produit obtenu par aromatisation de l'acétylamino-9 dihydro-11.12 naphtacène, IVb, par le soufre, ainsi qu'il vient d'être dit.



c. L'instabilité de l'amine à l'air, déjà constatée à l'état solide, est fortement accentuée en solutions organiques; ces dernières, soumises à l'action de l'air, ou mieux de l'oxygène, se décolorent plus ou moins rapidement selon le solvant. On obtient ainsi, comme ce fut le cas pour son dérivé phényle, III⁽¹⁾, un produit d'autoxydation : l'imine en 9 de la naphtacène quinone-9.10, $C_{18}H_{14}NO$, IXa, $F_{\text{inst}} 236-237^{\circ}$, aiguilles jaune pâle (benzène) facilement

hydrolysables par les acides en naphtacène quinone-9.10, IX *b*, anciennement connue ⁽⁴⁾.

d. Les structures des produits décrits ci-dessus ont été établies ou vérifiées par leurs spectres d'absorption ultraviolette et visible.

En ce qui concerne les corps hydrogénés, IV *a* et IV *b*, on notera que le spectre de l'amino-9 dihydro-11.12 naphtacène, IV *a*, et celui de l' α -naphtylamine, V *a*, sont pratiquement superposables, à part un glissement bathochrome dans les courtes longueurs d'onde; ceci correspond d'après Hirschberg et Jones ⁽⁵⁾ à une substitution sur les sommets 2-3 du noyau naphthalénique. La molécule d'hydrogène n'est donc pas fixée sur le cycle aminé. De même, la courbe spectrale de l'acétylamino-9 dihydro-11.12 naphtacène, IV *b*, est comparable à celle de l'acétylamino-1 naphthalène, V *b*, avec, ici encore, un faible décalage dans les courtes longueurs d'ondes.

Dans le cas de la naphtacène-amine, II *a*, on sait qu'elle peut théoriquement exister sous deux formes tautomères : l'une aminée aromatique, II *a*, l'autre iminée dihydroaromatique, VI. D'une part, le spectre d'absorption de l'amine libre, II *a*, en solvant neutre, est celui d'une amine aromatique, comparable à celui de son dérivé phénylé III, déjà étudié et discuté précédemment ⁽¹⁾; soulignons seulement le léger effet hypsochrome qui se manifeste, comme on doit s'y attendre, quand on passe du corps phénylaminé au corps aminé simple. En ce qui concerne le dérivé N-acétylé, II *b*, le spectre a le profil ordinaire de celui des corps naphtacéniques vrais. Au contraire, si on les prend en acide acétique, les spectres de l'amine, II *a*, et de son chlorhydrate, VII *a*, sont pratiquement superposables entre eux et totalement différents, comme profil et comme position, du spectre de l'amine en solvant neutre. A titre de comparaison, on a enregistré sur le même graphique les spectres, pris dans les mêmes conditions, du dérivé phénylé en péri, III; ils montrent les mêmes particularités avec, seulement, le léger déplacement prévu vers le visible. Ceci nous indique, d'une part, que les amines naphtacéniques, II *a* et III, bases faibles, sont salifiées simplement par l'acide acétique, tout comme, d'ailleurs, leurs chlorhydrates en solution très diluée dans l'acide acétique, et, d'autre part, que les sels de l'amino-9 naphtacène ont une structure imonium, dihydro-naphtacénique, VII *a*, comme cela avait déjà été constaté dans le cas du chlorhydrate du dérivé phénylé ⁽¹⁾.

La constitution de la quinone mono-imine, IX *a*, ne prête à aucune ambiguïté, puisque son spectre est presque identique à celui de la naphtacène-quinone, IX *b*.

⁽⁴⁾ L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 2330.

⁽⁵⁾ *Canad. J. Research*, 27, 1949, p. 437.

Océanographie. — *Variation, en mer, de la teneur en oxygène dissous au proche voisinage des sédiments.* Note de MM. JEAN BROUARDEL et LOUIS FAGE.

On sait qu'en général, dans les océans, la teneur en oxygène dissous décroît avec la profondeur, mais il ne semble pas que l'on ait étudié à ce point de vue la couche d'eau qui se trouve au voisinage immédiat du fond et qui recouvre les sédiments ⁽¹⁾. De nombreux dosages effectués au cours de deux années consécutives en Méditerranée, au large de Monaco, nous permettent d'apporter quelques données à cet égard.

D'une première série de dosages exécutés en 1952 sur des échantillons d'eau prélevés à l'aide de carottiers de divers modèles, par des fonds de 200 à 1000 m, nous pouvions déjà conclure que la teneur en O₂ dissous décroît brusquement au proche voisinage du sédiment, et nous émettions l'hypothèse que cette décroissance devait atteindre son maximum au ras même de celui-ci ⁽²⁾. Les nouvelles recherches poursuivies en 1953 ont eu pour but de préciser ce point important.

Les prises ont été faites à l'aide d'un carottier en matière plastique de 1,10 m de longueur et de 5 cm de diamètre. Quand ce tube cylindrique, ouvert aux deux bouts, touche le fond, en même temps que la carotte pénètre à sa partie inférieure, un clapet obture son extrémité supérieure renfermant un échantillon d'eau qui se situe dans le mètre au-dessus du sédiment. En découvrant successivement une série d'orifices échelonnés sur ce tube, de 14 en 14 cm, on peut analyser cette eau à des niveaux différents au-dessus de la carotte.

Les dosages mettent en évidence :

1° Que plus le sédiment est éloigné de la surface, plus la teneur en O₂ à son voisinage est faible. Par exemple sur des fonds de 80 m la teneur moyenne en O₂ de l'eau prélevée aux divers étages du tube est de l'ordre de 8 mg/l, et seulement de 6 mg/l sur des fonds de 600 m.

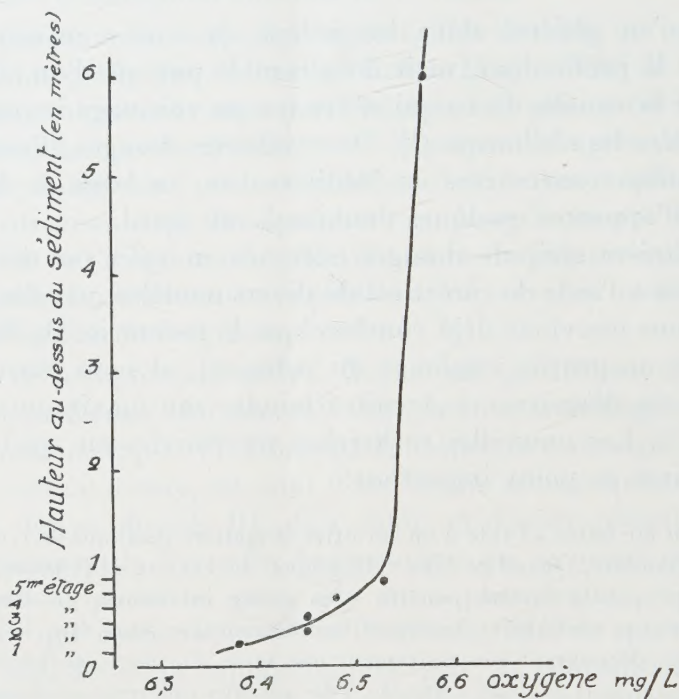
2° Que la teneur en O₂ de l'eau renfermée dans le carottier diminue au fur et à mesure que l'on arrive plus près de la carotte. Elle est en moyenne, pour des fonds de 460 m, dans les différents étages considérés de haut en bas, de 6,57, 6,51, 6,50, 6,47 et 6,35 mg/l. Donc, dans une colonne d'eau de 70 cm de hauteur (5 étages de 14 cm), la perte d'O₂ est égale à — 0,22 mg/l.

Il importait de savoir à partir de quelle distance du sédiment s'amorce cette chute brusque d'O₂. A cet effet, nous avons fixé sur le câble de descente, à 5 m au-dessus du carottier, donc à 6 m au-dessus du sédiment,

(1) Voir cependant F. F. Koczy, *Assoc. Océanogr. physique*; Assemblée générale, Bruxelles, 1951, *Proc. verb.*, n° 5, p. 145.

(2) *Deep Sea Research*, 1, n° 13, 1953 (sous-presse).

un tube en plexiglas de 40 cm de longueur et 4 cm de diamètre dans lequel l'eau circule librement à la descente et que deux clapets ferment automatiquement dès que le carottier touche le fond. Les dosages effectués, d'une



part, dans l'eau contenue dans le tube et, d'autre part, dans celle prélevée aux différents étages du carottier, donnent en moyenne, pour des profondeurs de 150 à 580 m, les nombres suivants :

	Tube.	5 ^e étage.	4 ^e étage.	3 ^e étage.	2 ^e étage.	1 ^{er} étage.
mg/l.	6,57	6,53	6,48	6,45	6,45	6,38

Ainsi, entre le tube et l'étage supérieur du carottier, c'est-à-dire sur une hauteur de 5 m, la teneur en O_2 varie très peu ($-0,04$) et c'est seulement à partir du dernier mètre au-dessus du fond que s'amorce la chute brusque de la teneur en O_2 , qui s'accroît dans les derniers centimètres recouvrant le sédiment (*figure*); celui-ci constitue donc une couche puissamment réductrice, cause du phénomène que nous analysons.

Nous avons alors essayé de déterminer à quelle vitesse se fait cette oxydation. Avec les précautions nécessaires, nous avons étalé sur 5 cm d'épaisseur, au fond d'un bac d'une contenance de 380 l, 30 l de sédiment prélevé au large et dont la couche supérieure avait été desséchée à l'étuve à $110^\circ C$. Le bac, haut de 55 cm, étant rempli d'eau de mer de teneur en O_2 connue, nous avons, chaque jour, dosé les variations de cette teneur

à différents niveaux. Il a été constaté que, dans la couche d'eau de 1 cm d'épaisseur au contact du sédiment, la teneur en O_2 s'abaisse si rapidement qu'au bout de 30 heures elle a diminué de moitié; au bout de trois jours, elle n'est plus que de l'ordre du milligramme et, au bout de neuf jours, elle est si faible qu'elle ne peut plus être mise en évidence par des méthodes sensibles au $2/100^e$ de milligramme : cette couche d'eau ne contient pratiquement plus d'oxygène. Pendant le même temps, la couche située seulement à 10 cm au-dessus n'a perdu que 0,5 mg.

Ainsi sont mises en évidence, d'une part, la très grande rapidité d'oxydation du sédiment et, d'autre part, l'extrême lenteur de diffusion du gaz dissous. Ce qui est de nature à expliquer que la chute rapide de la teneur en O_2 observée *in situ*, ne se produit qu'au proche voisinage du sédiment.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'altitude sur la teneur en manganèse des plantes phanérogames.* Note de MM **GABRIEL BERTRAND** et **LAZARE SILBERSTEIN**.

La découverte récente de l'influence favorable et très marquée de l'altitude sur la teneur en rubidium des Phanérogames ⁽¹⁾ nous a conduits à examiner s'il en était de même à l'égard d'un autre oligoélément, le manganèse, dont les propriétés physiques, chimiques et physiologiques sont très différentes.

Nous avons utilisé pour cet examen les mêmes échantillons de plantes rassemblées au cours d'excursions, étagées dans les Alpes entre 1000 et 3 000 m d'altitude, qui avaient servi pour les dosages du rubidium.

La colonne de droite du tableau ci-après contient les résultats que nous venons d'obtenir et la colonne de gauche, les moyennes des teneurs en manganèse des familles correspondantes que nous avons antérieurement publiées ⁽²⁾. Les teneurs en manganèse sont exprimées en milligrammes par kilogramme de plantes séchées à $+ 105^{\circ} C$.

L'examen de cet ensemble de résultats donne lieu à deux conclusions principales. La première est celle de l'existence d'une relation entre l'altitude et la teneur des espèces végétales en certains éléments, relation découverte à propos du rubidium et que l'on retrouve au sujet du manganèse : dans plus des $2/3$, en effet, des cas étudiés aujourd'hui, la teneur en manganèse est manifestement plus grande que dans les nombreuses espèces des champs, des plaines et des bois situés seulement à quelques dizaines ou centaines de mètres au-dessus du niveau de la mer.

(1) G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1369.

(2) G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1458. Dans le Tableau de cette Note, après Scrofulariées,

au lieu de : 12 470,6, lire : 11 101,5.

Noms des familles.	Espèces analysées.	Mn en moyenne.	Noms des espèces nouvellement analysées.	Mn trouvé.
du Col de l'Iseran (environ 2 800 m) :				
Crucifères.....	26	43,7	<i>Erysimum pumilum</i> Gaud.....	74,2
Caryophyllées..	21	110,4	{ <i>Lychnis alpina</i> L.....	84,7
			{ <i>Saponaria ocymoides</i> L.....	35,7
			{ <i>Gypsophila repens</i> L.....	67,8
			Soit en moyenne.....	62,7
Saxifragées	1 (*)	24,0	{ <i>Saxifraga exarata</i> Vill.....	276,6
			{ <i>Saxifraga moschata</i> Wulf.....	173,8
			Soit en moyenne.....	223,2
Composées	34	62,3	<i>Doronicum grandiflorum</i> L.....	71,9
Scrofulariées...	11	101,5	{ <i>Linaria alpina</i> L.....	133,5
			{ <i>Veronica bellidioides</i> L.....	76,0
			{ <i>Bartsia alpina</i> L.....	126,3
			Soit en moyenne.....	111,9
Boraginées.....	10	67,8	<i>Myosotis alpestris</i> Schmidt.....	43,6
du Lautaret (1 000 à 2 000 m) :				
Composées.....	34	62,3	<i>Artemisia absinthium</i> L.....	36,5
Gentianées.....	1 (**)	67,0	<i>Swertia perennis</i> L.....	10,5
Labiales	26	64,3	{ <i>Satureia grandiflora</i> L.....	49,4
			{ <i>Calamintha Acinos</i> L.....	47,2
			{ <i>Nepeta Nepetella</i> L.....	23,5
			Soit en moyenne.....	40,0
Orchidées.....	6	36,5	<i>Orchis conopea</i> L.....	17,6
du Massif de la Grande-Chartreuse (de 900 à 1 000 m) :				
Ombellifères...	14	64,2	{ <i>Astrantia major</i> L.....	26,0
			{ <i>Ægopodium Podagraria</i> L.....	21,0
			Soit en moyenne.....	23,5
Valérianiées....	1 (***)	83,0	<i>Valeriana sambucifolia</i> Mikan.....	20,8
Gentianées.....	2 (**)	67,0	<i>Gentiana lutea</i> L.....	44,5
Joncacées.....	4	222	<i>Luzula nivea</i> (L.) D. C.....	519,4

(*) *Saxifraga granulata* L.

(**) *Gentiana Kochiana* Perr. et Song.

(***) *Valeriana officinalis* L.

La seconde conclusion est celle de l'indépendance de cette relation, pouvant aller jusqu'à son renversement, lorsqu'on passe à d'autres espèces ou familles végétales, par exemple, comme on le voit dans le tableau, à des Caryophyllées, à des Ombellifères ou à des Labiales.

Le double aspect de l'influence, d'ailleurs complexe, de l'altitude sur la teneur des plantes en manganèse est surtout pertinent lorsqu'on le considère par rapport aux plantes typiquement alpines, dont tous les échantillons

examinés par nous provenaient d'un espace très restreint, de quelques dizaines de mètres carrés, et comprenaient, en conséquence, des plantes développées dans les mêmes conditions de sol et de climat.

Les différences quantitatives de répartition du rubidium et du manganèse entre les espèces végétales sous l'influence de l'altitude doivent tenir, pour une part importante, à la physiologie même des espèces prises en considération ⁽³⁾.

IMMUNOLOGIE. — *Résultats de trente années d'application dans le monde, de la vaccination contre la diphtérie au moyen de l'anatoxine diphtérique.*

Note de M. **GASTON RAMON**.

Ainsi que nous l'avons rappelé récemment ⁽¹⁾, nous faisons connaître ici-même, dans une Note présentée par Émile Roux, le 10 décembre 1923, il y a donc trente ans, l'anatoxine diphtérique et le principe de l'immunisation par ce nouvel antigène ⁽²⁾.

En cet anniversaire nous tenons à exposer, très brièvement, les résultats de trente années d'application, dans le monde, de la méthode de vaccination contre la diphtérie par l'anatoxine diphtérique ⁽³⁾.

Les essais initiaux de vaccination effectués à la fin de l'année 1923 et dès le début de 1924, à Paris en premier lieu, apportèrent la preuve que l'anatoxine tout en étant *totalelement inoffensive* pour l'espèce humaine est bien capable de conférer à l'enfant comme à l'adulte, de même qu'à l'animal d'expériences, l'*immunité* à l'égard de la toxi-infection diphtérique. Bientôt les résultats acquis dans ces tout premiers essais forcèrent l'attention et la méthode de vaccination anatoxique entra dans la pratique en France. C'est d'abord dans des collectivités plus ou moins grandes : écoles d'infirmières, pensionnats, sanatoriums, etc., et surtout dans l'Armée que la méthode donna la mesure de sa valeur préventive contre la diphtérie.

La vaccination au moyen de l'anatoxine diphtérique fut introduite à dater de 1930 dans l'*Armée française*, elle y devint obligatoire (loi du 21 décembre 1931 complétée par celle du 15 août 1936). Cette mesure obligatoire, bien observée, devait se traduire rapidement par la dimi-

⁽³⁾ Au sujet de l'absorption spécifique des éléments d'un même sol par des plantes diverses, voir : G. BERTRAND et V. GHITESCU, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1269; G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 261; G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1481 et 204, 1937, p. 200.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1295.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1338.

⁽³⁾ On trouvera de plus amples détails et de nombreuses références bibliographiques dans un Mémoire sous presse : *Revue d'Immunologie*, 17, 1953, n° 4.

nution considérable de la morbidité diphtérique. Les médecins militaires ont été unanimes à déclarer que, sous l'influence de la vaccination antidiphtérique, la diphtérie avait en 1939, à la veille de la guerre, pratiquement disparu de l'Armée où elle sévissait jusque-là à l'état endémo-épidémique dans un certain nombre de corps de troupes.

Une autre application des plus démonstratives de la vaccination par l'anatoxine est celle qui a été réalisée à Paris. Alors qu'en 1925 on enregistrait un total de 2 836 cas de diphtérie dont 188 mortels (bien que le traitement par le sérum antidiphtérique fut mis en œuvre dans les meilleures conditions), par contre en 1952, alors que la plupart des assujettis ont été correctement vaccinés (92 % en moyenne dans les écoles), on ne signale plus que 99 cas de diphtérie parmi lesquels quatre décès, tous chez des non vaccinés. En conséquence de la diminution considérable de la morbidité diphtérique sous l'influence de la vaccination anatoxique, la plupart des Services de la diphtérie des Hôpitaux de Paris ont fermé successivement leurs portes.

Du fait des entraves mises par les adversaires de toute vaccination à l'exécution des lois et règlements qui avaient rendu obligatoire chez l'enfant la vaccination antidiphtérique (lois de 1938 et de 1940), du fait également de la guerre et de l'occupation, cette vaccination ne devait atteindre un important développement, dans la France entière, qu'au cours des années qui ont suivi la Libération. C'est ainsi que la morbidité diphtérique, qui était depuis 1919 et avant 1945, de 20 000 cas en moyenne chaque année, est tombée à 2 689 cas en 1951 et la mortalité annuelle moyenne qui était pendant la même période de 2 200 décès s'est trouvée réduite à 135, en 1951, pour l'ensemble de notre pays.

A peine avions-nous jeté, en 1923, les bases de l'immunisation active contre la diphtérie que la méthode pénétra à l'étranger, en premier lieu aux *États-Unis* et au *Canada*. « En 1924, a écrit le savant hygiéniste et immunologiste américain William Park, nous acceptions, mon collaborateur Zingher et moi, la supériorité de l'anatoxine de Ramon... » ⁽¹⁾. De leur côté, Fitz Gerald, Fraser, McKinnon et Ross des Laboratoires de l'Institut d'Hygiène de l'Université de Toronto, ont déclaré : « Dès 1925, en conséquence des travaux de Ramon, l'anatoxine était préparée dans nos laboratoires et distribuée dans tout le Canada, les études expérimentales et cliniques ayant démontré sa valeur comme agent préventif de la diphtérie, valeur basée sur son innocuité et sur ses propriétés immunisantes » ⁽²⁾.

Sous des auspices aussi favorables, la vaccination antidiphtérique par l'anatoxine, s'était donc implantée et avait pris son essor aux États-Unis

(1) WILLIAM H. PARK, *The Journ. of the Am. Med. Assoc.*, 109, 1937, p. 168.

(2) J. G. FITZ GERALD et ses associés, *The Lancet*, 1, 1938, p. 391.

et au Canada. Dans la suite, à mesure que se développait l'application de la méthode, la morbidité et la mortalité par diphtérie diminuaient de plus en plus rapidement dans ces pays.

Par exemple à *New-York* (ainsi qu'il ressort du tableau I), avant 1920, c'est-à-dire avant l'introduction de la vaccination anatoxique, on enregistrait en moyenne chaque année 14 000 cas de diphtérie et 1 290 morts du fait de cette maladie et malgré la sérothérapie bien appliquée. Or en 1952, il n'y a plus grâce à l'usage généralisé de la vaccination préventive que 15 cas de diphtérie et 1 décès.

TABLEAU I (*Cité de New-York*).

Années.	Nombre de cas et de morts par diphtérie de 1910 à 1952.		
	Cas.	Morts.	Taux de mortalité pour 100 000 enfants.
1910-1919 (moyenne).....	14 282	1 290	84,4
1920-1929 »	10 865	704	42,2
1930.....	3 794	198	11,4
1935.....	1 189	68	4,3
1940.....	386	10	1,4
1945.....	254	15	1
1950.....	72	2	0,1
1951.....	28	1	0,06
1952.....	15	1	0,06

Les mêmes résultats ont été obtenus dans d'autres grandes villes américaines telles que Chicago, Cleveland, Pittsburg, etc., dans lesquelles il n'y a eu aucun décès par diphtérie ni en 1949, ni 1950.

Des faits analogues ont été constatés dans les grandes villes canadiennes.

Ainsi, à *Toronto*, en 1920, on comptait 2 256 cas de diphtérie et 224 décès, alors qu'en 1950, il n'y avait plus que 2 cas de diphtérie et aucun décès (tableau II).

TABLEAU II (*Toronto*).

Années.	Population.	Morbidité diphtérique.	Mortalité.
1895.....	176 000 habitants	506 cas	147 décès
1920.....	512 000 »	2256 »	224 »
1929.....	585 628 »	1022 »	65 »
1940.....	696 555 »	21 »	0 »
1949.....	673 104 »	0 »	0 »
1950.....	—	2 »	0 »

Le Ministère anglais de la santé publique a engagé une véritable croisade contre la diphtérie à partir de 1941. De 1941 à 1951, environ 10 millions

d'enfants ont été vaccinés en *Angleterre* et dans le *Pays de Galles*, soit plus de 70 % de la population infantine. Aussi, tandis qu'en 1938, par exemple, il y eut 65 000 cas de diphtérie et 2 861 morts (en dépit de la sérothérapie) par contre en 1951, le nombre des cas de diphtérie déclarés n'était plus que de 699 avec seulement 32 décès (tableau III).

TABLEAU III (*Angleterre et Pays de Galles*).

Années.	Nombre de cas de diphtérie.	Décès.
1938.....	65 006	2861
1941.....	50 797	2641
1945.....	18 596	722
1950.....	980	49
1951.....	699	32

Dans un Rapport présenté au Parlement britannique, en août 1951, par le Ministère de la Santé, il est proclamé : « Dans la lutte contre la diphtérie, le triomphe de l'immunisation continue » et dans un article tout récemment paru en Angleterre (juillet 1953) il est dit : « La campagne nationale de vaccination en Grande-Bretagne n'a guère plus de dix ans mais on estime que le pays a déjà bénéficié de 10 000 vies d'enfants et de quelque dix millions de livres sterling, économies représentant les frais de traitement hospitalier » ⁽⁶⁾.

Au *Danemark*, à *Copenhague*, grâce aux vigoureuses campagnes de vaccination menées à l'instigation première de Thorvald Madsen, il n'y a eu, en 1951, aucun cas de diphtérie.

En *Australie* où plus de 90 % des enfants ont été vaccinés dans les grandes villes et 85 % dans les campagnes, la mortalité par diphtérie est devenue exceptionnelle alors qu'il y a quarante ans, cette maladie jetait dans la tombe, bien qu'il fut fait usage du traitement par le sérum anti-diphtérique et d'autres traitements encore, 1 enfant sur 4 000 chaque année.

Ainsi ces exemples pris parmi tant d'autres démontrent que, partout où la vaccination par l'anatoxine diphtérique est généralisée et convenablement pratiquée, la diphtérie recule et est en voie de totale disparition. A l'heure présente, grâce à cette vaccination, des centaines de millions d'êtres humains sont protégés contre la diphtérie et des dizaines de milliers d'enfants ont déjà échappé à la mort.

Tel est le bilan à porter à l'actif de la méthode d'immunisation préventive contre la diphtérie au moyen de l'anatoxine, méthode mise en évidence, ici même, il y a trente ans, et devenue rapidement d'un usage

⁽⁶⁾ *The Lancet*, 265, 1953, p. 125.

universel pour la sauvegarde contre une maladie épidémique jusque-là des plus redoutables et des plus redoutées.

Une fois de plus, est satisfaite au profit de la collectivité humaine tout entière, la loi de paix, de salut, d'humanité jadis édictée par Pasteur, laquelle doit tendre à délivrer l'Homme des fléaux qui l'assiègent et doit être, toujours selon Pasteur, la loi de la science française ⁽⁷⁾.

MAGNÉTISME. — *Les surstructures d'orientation.*

Note de M. LOUIS NÉEL.

Nous avons montré antérieurement ⁽¹⁾ qu'il est possible d'interpréter les phénomènes de magnétostriction et d'anisotropie magnétique en admettant qu'il existe, entre deux atomes proches voisins dans un corps ferromagnétique, une énergie de *liaison* du type :

$$(1) \quad w = (l + m \partial r) \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) + \dots,$$

où φ est l'angle de l'aimantation spontanée avec la direction de la liaison, ∂r la différence entre la distance réelle r des deux atomes et une distance moyenne r_0 , l et m deux constantes dépendant de la nature des deux atomes interagissants. Dans une solution solide appartenant au système cubique et contenant deux constituants A et B, de concentrations atomiques c_a et c_b ($c_a + c_b = 1$), la constante l prend alors les valeurs l_{aa} , l_{ab} ou l_{bb} selon la nature des deux atomes de la liaison. En l'absence de ferromagnétisme, la répartition des liaisons est isotrope : parmi toutes les liaisons de même orientation, les proportions des nombres des liaisons A-A, A-B ou B-B gardent toujours les mêmes valeurs, indépendantes de l'orientation choisie. Il n'en est plus de même lorsqu'il existe une aimantation spontanée J_s , car l'énergie de la liaison dépend de son orientation par rapport à J_s . Si J_s est orienté par un champ extérieur H_1 et si la température T_1 est assez élevée pour que les atomes puissent changer de place, la solution solide acquiert une anisotropie uniaxiale, d'axe parallèle à H_1 . Si on trempe ensuite jusqu'à une température T_0 suffisamment basse pour supprimer la diffusion, la solution solide conserve alors une anisotropie permanente, indépendante de la direction actuelle de J_s et susceptible d'être mise en évidence par l'étude de l'anisotropie magnétique. Nous dirons qu'il y a *surstructure d'orientation*.

Si c_a et L_1/RT_1 sont petits devant l'unité, la probabilité pour qu'une liai-

⁽⁷⁾ Discours prononcé à l'inauguration de l'Institut Pasteur (*Ann. Inst. Pasteur*, 2, 1888, p. 30).

⁽¹⁾ L. NÉEL, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1468.

son A-A possède l'orientation α est donnée par

$$\varpi(\alpha) = \frac{1}{n} \left[1 - \frac{L_1}{RT_1} \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) \right],$$

où n est le nombre des orientations distinctes de la liaison, c'est-à-dire le nombre des proches voisins, R la constante des gaz et φ l'angle de la liaison avec H_1 . La quantité L_1 est la valeur à T_1 de

$$L = N_a(l_{aa} + l_{bb} - 2l_{ab}).$$

où N_a est le nombre d'Avogadro. En trempant ensuite jusqu'à T_0 , les termes écrits en (1) jouent maintenant un rôle puisque la symétrie n'est plus cubique : il apparaît une densité D_u d'énergie d'anisotropie, liée à la surstructure d'orientation et donnée par

$$(2) \quad D_u = \frac{nc_a^2 L_1 L_0}{2VRT_1} Q,$$

où Q est donné en fonction des cosinus directeurs $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ du champ H_1 et $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ de la direction actuelle de l'aimantation par la relation

$$Q = \frac{1}{9} - s_{22} + (s_{22} - s_4)(\beta_1^2 \gamma_1^2 + \beta_2^2 \gamma_2^2 + \beta_3^2 \gamma_3^2) - 4s_{22}(\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 + \beta_2 \beta_3 \gamma_2 \gamma_3 + \beta_3 \beta_1 \gamma_3 \gamma_1).$$

Les quantités s_4 et s_{22} sont les valeurs moyennes de α_i^4 et de $\alpha_i^2 \alpha_j^2$, pour les n orientations possibles de la liaison, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ étant les cosinus directeurs de celle-ci avec les axes quaternaires comme axes de coordonnées. Pour une substance polycristalline isotrope, on a $s_4 = 1/5$ et $s_{22} = 1/15$ tandis que dans le système du cube à faces centrées, on trouve $s_4 = 1/6$ et $s_{22} = 1/12$. On a désigné par V le volume atomique et par L_0 la valeur de L pour $T = T_0$. L'expression (2) relative aux petites valeurs de c_a peut s'étendre par une première approximation à l'intervalle entier des concentrations en remplaçant simplement c_a^2 par $c_a^2 c_b^2$.

Dans une substance isotrope, D_u prend la forme simple

$$(3) \quad D_u = - \frac{nc_a^2 c_b^2 L_0 L_1}{15VRT_1} \cos^2 \theta$$

en désignant par θ l'angle de la direction actuelle de l'aimantation avec le champ H_1 .

Comme nous l'avons montré précédemment, $N_a l$, à la température ambiante est de l'ordre de 10^8 à 10^9 ergs : en admettant pour L_0 et L_1 le même ordre de grandeur, on trouve que le coefficient de $\cos^2 \theta$ est de l'ordre de 10^3 à 10^5 ergs/cm³ pour $T_1 = 800^\circ K$ et $c_a = c_b = 1/2$.

Les surstructures d'orientation introduites ici n'ont absolument pas de rapport avec les surstructures du type ordinaire car la nature et la symétrie des forces qui leur donnent naissance sont entièrement différentes. Bien au contraire l'existence d'une surstructure ordinaire empêche l'apparition de la surstructure

d'orientation puisque les atomes A et B occupent alors des positions entièrement déterminées.

On sait qu'il est possible, au moyen d'un traitement thermique dans un champ magnétique, de communiquer à certains alliages comme le permalloy une anisotropie magnétique uniaxiale susceptible de dépasser largement 10^3 ergs/cm³ et dont l'origine n'a jamais été élucidée d'une manière entièrement satisfaisante. Nous proposons d'attribuer cette anisotropie à la présence d'une surstructure d'orientation. L'étude des monocristaux confirme cette attribution. La formule (2) montre en effet qu'en traitant un disque découpé dans un plan (110) par un champ H_1 dirigé successivement suivant les directions $[111]$, $[1\bar{1}0]$ et $[001]$, on obtient des densités d'énergie d'anisotropie qui, dans ce même plan (110), sont du type $D_u \cos^2 \theta$, avec des valeurs de D_u respectivement proportionnelles à 4,3 et 2. L'expérience a été faite par Chikazumi et citée par Kaya ⁽²⁾ : il trouve $1,25 \cdot 10^3$; $0,69 \cdot 10^3$ et $0,46 \cdot 10^3$ ergs/cm³. L'accord est satisfaisant eu égard aux difficultés expérimentales et peut-être au fait d'avoir négligé dans la théorie l'action des seconds voisins.

L'interprétation proposée permet aussi de comprendre un fait curieux découvert par Snoek et cité par Rathenau ⁽³⁾, à savoir que l'alliage de composition FeNi₃ ne présente aucune anisotropie uniaxiale lorsqu'il a été ordonné, avant de le refroidir dans le champ H_1 . Nous avons en effet signalé plus haut que la surstructure d'orientation est incompatible avec une surstructure du type ordinaire.

Nous estimons qu'il convient également d'attribuer à des surstructures d'orientation les anisotropies magnétiques d'alliages très divers, du type Fe—Si, Fe—Co, Fe—Ni—Co, etc, acquises par refroidissement dans un champ magnétique. Une partie de l'anisotropie de l'alnico V en provient peut-être également.

Enfin, les valeurs exceptionnelles de la magnétostriction du ferrite de cobalt, qui dépassent $500 \cdot 10^{-6}$, laissent prévoir que, dans ce composé, la valeur de L correspondant aux liaisons Fe—Co est particulièrement grande, de l'ordre de $2 \cdot 10^{10}$ ergs, et conduit d'après la formule (3) à des constantes d'anisotropie uniaxiales dépassant largement 10^7 ergs/cm³. Il est donc possible que l'anisotropie présentée par ce composé, après traitement thermique dans un champ magnétique, provienne d'une surstructure d'orientation, relative à des liaisons Fe—Co. Malheureusement, la théorie est beaucoup plus difficile à développer que dans les métaux à cause de la complication du réseau et de la présence des atomes d'oxygène qui donnent aux liaisons Fe—Co un caractère dissymétrique par rapport à la ligne des centres, si bien qu'il ne paraît pas légitime

⁽²⁾ *Rev. Modern Phys.*, 25, 1953, p. 49.

⁽³⁾ *Rev. Modern Phys.*, 25, 1953, p. 55.

d'utiliser la relation (1) pour représenter l'énergie de liaison : il n'est donc pas possible de prédire les valeurs de s_1 et de s_{22} qu'il convient d'adopter dans l'expression de Q .

M. **HENRI HUMBERT** expose sommairement les buts et les résultats de la **CONFÉRENCE INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DE LA FAUNE ET DE LA FLORE EN AFRIQUE**, réunie à Bukavu (Kivu, Congo belge), du 26 au 31 octobre 1953, et à laquelle il a participé comme Membre de la délégation française.

M. **GUSTAVO COLONNETTI** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Scienza delle costruzioni*. Volume primo : *Teoria generale dell'equilibrio*.

M. **SELMAN A. WAKSMAN** adresse en hommage à l'Académie les quatre fascicules suivants : 1° *Streptomycin : Background, Isolation, Properties, and Utilization*; 2° *The biology of the actinomycetes and their economic importance*; 3° *Streptomycin therapy in nontuberculous diseases*, en collaboration avec M^{me} **HERMINIE B. KITCHEN**; 4° *Antibiotics of Actinomycetes with special reference to their role in the physiology of the organisms producing them*, en collaboration avec MM. **PIERRE F. VILLEMIN** et **HUBERT A. LECHEVALIER**.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **HENRI HUMBERT** : *Les Pteridophytes de l'Afrique intertropicale française*, par M^{me} **TARDIEU-BLOT**.

CORRESPONDANCE.

L'**INSTITUT FRANKLIN**, de Philadelphie, annonce la célébration, en janvier 1956, du deux-cent-cinquantième anniversaire de la naissance de **BENJAMIN FRANKLIN**. Il demande à l'Académie d'accorder son patronage à cette Cérémonie et de s'y faire représenter. Le vœu est exprimé qu'un texte commémoratif lui soit adressé, qui serait publié dans un numéro spécial du *Journal of the Franklin Institute*.

M^{me} **Veuve GABRIEL FLORENCE**, adresse des remerciements pour la distinction accordée à son mari, M^{me} **LOUIS DESCLAUX**, fait de même pour la distinction accordée à son fils, **PIERRE DESCLAUX**.

M^{mes} **LUCIENNE CORRE-HURST**, **MARIE-LOUISE DUBREIL-JACOTIN**, **IRÈNE JOLIO-CURIE**, **COLETTE VENDRELY**, M^{lles} **ALIETTE BONNET**, **DENISE HAAG**, **YVONNE QUINTIN**, **MARGUERITE TISSIER**, MM. **FLORIN ABELÈS**, **MARCEL AUTRET**, **JACQUES BENOIT**, **PAUL BOUDY**, **CHRISTIAN BOURCHIER DE CARBON**, **PAUL CHOVIN**, **YVES COÏC**,

JEAN CRUSSARD, RAYMOND DAUDEL, JACQUES DAUMAS, RAYMOND DELABY, ISRAËL EPELBOIN, BERNARD D'ESPAGNAT, HENRI GUÉRIN, ANDRÉ HAGET, PIERRE-ARMAND JACQUET, MAURICE-MARIE JANOT, RENÉ LAGRANGE, ANDRÉ LALLEMAND, ANDRÉ LÉAUTÉ, ANDRÉ LEBÈGUE, JEAN LECOMTE, PAUL LÉVY, MAURICE MAROIS, JEAN MARTIN, PIERRE MASSON, FERNAND MOREAU, EUGÈNE MORICE, PIERRE NICOLLE, MAURICE PARODI, CHARLES-PIERRE PÉGUY, MARCEL PERROT, ERIO PRANDI, ÉTIENNE RABAUD, FRANÇOIS RAYMOND, RÉMY RICHOU, CHARLES SAUVAGE, JACQUES SIGAL, ANDRÉ SOURDILLON, PIERRE SÛE, JEAN N. TAPTAS, PIERRE TRONCHET, ROGER VENDRELY, MARC ZAMANSKY adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

MM. ANTOINE GIROUD, le Général Commandant l'**ÉCOLE POLYTECHNIQUE**, le Président de la **SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE** adressent des remerciements pour les subventions qui leur ont été accordées pour leurs recherches ou leurs Bibliothèques.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La vie et l'œuvre d'un grand chimiste, pionnier de la doctrine atomique : Augustin Laurent (1807-1853)*, par **ROBERT STUMPER**, in *Archives de l'Institut Grand-Ducal de Luxembourg. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques*.

2° *Endogeneous endocrinotherapy including the causal cure of cancer compendium* by **JULES SAMUELS**. Third edition.

3° *Les médecins et l'électricité au XVIII^e siècle*, par **JEAN TORLAIS**, in *Histoire de la médecine*.

4° The Institution of Metallurgists, London. *Platinum metals exhibition*.

5° *Actas de la Clinica Yodice* (Buenos-Aires), n° 1.

6° **S. VODOPIVEC, S. SIVEC, G. TOMAZIC**. *O Santoninu iz jadranskega morskega pelina* (*Artemisia caerulea* L.).

7° *Astarte*. Short Papers published by the Zoological Department. Tromsø Museum. Nos 1 à 6.

8° *Acta borealia* (Tromsø). A. Scientia. Nos 1 à 4.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes aux limites et conditions à l'infini*.

Note (*) de **M. JACQUES-LOUIS LIONS**, présentée par **M. Jacques Hadamard**.

Suite des Notes ⁽¹⁾; on donne de larges conditions de croissance à l'infini assurant l'existence et l'unicité de solutions de problèmes aux limites.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ **J. L. LIONS**, *Comptes rendus*, 236, 1953, (I) p. 2373 et (II) 2470; 237, (III) 1953, p. 12. On garde les notations de ces Notes.

1. *Problèmes aux limites elliptiques.* — On donne un ouvert Ω non borné quelconque de \mathbb{R}^n , et sur Ω les opérateurs différentiels suivants :

$$D^k = - \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(g_{ij}^k \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \quad [k=1, 2, g_{ij}^k = g_{ji}^k \in L^\infty(\Omega)],$$

à valeurs réelles, continuellement différentiables dans Ω ⁽²⁾; on suppose que

$\sum_{i,j=1}^n g_{ij}^1(x) \xi_i \xi_j \geq \alpha |\xi|^2$, $\alpha > 0$, $x \in \Omega$. On pose $g_{jl} = g_{jl}^1 + i g_{jl}^2$. On donne aussi $M^k \in L^\infty(\Omega)$, $k=1, 2$, avec M^k à valeurs réelles, et $M^1(x) \geq \mu > 0$. On désigne par V l'un des espaces suivants : 1° $V = \mathcal{E}_L^1(\Omega)$; 2° $V = \mathcal{O}_L^1(\Omega)$; 3° si l'on suppose qu'un morceau Γ_1 de la frontière de Ω est « régulier » ⁽³⁾, on peut prolonger les fonctions de $\mathcal{E}_L^1(\Omega)$ sur Γ_1 [les fonctions prolongées sont notamment dans $L^2(\Gamma_1)$, espace des fonctions de carré sommable sur Γ_1 pour la mesure superficielle]. On prend alors pour V l'espace des fonctions de $\mathcal{E}_L^1(\Omega)$ nulles sur Γ_1 ⁽⁴⁾. Si f est une fonction continue sur Ω , on désigne par f_a (resp. f_ξ) la fonction $x \rightarrow \exp(-ax)f(x)$ [resp. $\exp(-\xi x)f(x)$], $a \in \mathbb{R}^1$ (resp. $\xi \in \mathbb{R}^n$). On désigne par $L^2(a)$ [resp. $V(a)$] l'espace des fonctions u sur Ω telles que $u_a \in L^2$ (resp. $\in V$), et par $N(a)$ celui des fonctions $u \in V(a)$ telles que

$$(D^1 u)_a + i(D^2 u)_a \in L^2$$

et

$$\left(-\exp(a|x|) \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(g_{ij} \exp(-2a|x|) \frac{\partial}{\partial x_j} u \right), v_a \right) = \sum_{i,j=1}^n \int_{\Omega} g_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} u \right)_a \left(\overline{\frac{\partial}{\partial x_i} v} \right)_a dx$$

pour tout $v \in V(a)$. De même pour $L^2(\xi)$, $V(\xi)$, $N(\xi)$, en remplaçant a par ξ , $a|x|$ par ξx ⁽⁵⁾. On démontre le

THÉOREME 1. — *L'opérateur $(D^1 + iD^2 + M^1 + iM^2)$ est un isomorphisme de $N(a)$ sur $L^2(a)$ pour $|a|$ assez petit ⁽⁶⁾; l'inverse $G(a)$ ne dépend pas de a : $G(a)\varphi = G(0)\varphi$ pour tout $\varphi \in \mathcal{O}_\Omega$. Résultat analogue en remplaçant a par ξ ⁽⁷⁾.*

Les problèmes aux limites correspondants sont les suivants : on désigne par $\mathcal{K}(a)$ l'espace des fonctions u localement \mathcal{E}_L^1 dans Ω telles que $(D^1 + iD^2 + M^1 + iM^2)u$ soit dans $L^2(a)$; trouver U dans $\mathcal{K}(a)$, solution de

⁽²⁾ On peut prendre des conditions plus générales.

⁽³⁾ Voir par exemple SOBOLEFF, *Mat. Sbornik*, 4, (46), 1938, p. 472 et suivantes.

⁽⁴⁾ Il y a plus général; on peut notamment étudier des problèmes de transmission (Ω non connexe) et introduire des opérateurs frontières.

⁽⁵⁾ $N(0) = N(V, D)$, avec les notations de LIONS (I).

⁽⁶⁾ On peut préciser.

⁽⁷⁾ Résultat analogue pour Dirichlet avec l'ordre $2m$ (voir ci-après et LERAY, *Séminaire Bourbaki*, mai 1951).

$(D^4 + iD^2 + M^4 + iM^2)U = f$, f donné dans $L^2(a)$ avec les conditions aux limites : $h - U \in N(a)$, h donné dans $\mathcal{H}(a)$ ⁽⁸⁾.

2. *Problèmes aux limites de type mixte.* — Considérons l'opérateur R défini pour $u \in \mathcal{E}_{L^2}^1$ par

$$Ru = r_0 u + \sum_{i=1}^n r_i \frac{\partial}{\partial x_i} u, \quad r_0, r_i \in L^\infty(\Omega).$$

On a le

THÉORÈME 2. — L'opération $u \rightarrow (D^4 + iD^2 + R)u + (\partial/\partial t)M^4 u = T$ est un isomorphisme de $\mathcal{O}'_+(t, N(a))$ sur $\mathcal{O}'_+(t, L^2(a))$, à fixé quelconque. On a $u = \mathcal{G}(a) \star T$, $\mathcal{G}(a) \in \mathcal{O}'_+(t, \mathcal{L}(L^2(a), N(a)))$, nulle pour $t < 0$ ⁽⁹⁾. De plus $\mathcal{G}(a)$ est indépendante de a : $\mathcal{G}(a) \star T = \mathcal{G}(0) \star T$ pour tout $T \in \mathcal{O}'_+(t, \mathcal{O}_\Omega)$ ⁽¹⁰⁾. Résultat analogue en remplaçant a par ξ ⁽¹¹⁾.

La distribution $\mathcal{G}(a)$ peut toujours être calculée par transformation de Laplace en t . Si $M^4 = 1$, le théorème de Hille Yosida ⁽¹²⁾ donne :

THÉORÈME 3. — La distribution $\mathcal{G}(a)$ est égale à une représentation continue de $t \geq 0$ dans $\mathcal{L}(L^2(a), L^2(a))$ simple fort.

Conditions aux limites de Dirichlet. — On considère maintenant des opérateurs d'ordre $2m$, $m \geq 1$:

$$D^k = (-1)^m \sum_{p+q=m} D^p (g_{pq}^k D^q), \quad \text{avec } g_{pq}^k = g_{qp}^k \in \mathcal{E}^m(\Omega) \cap L^\infty(\Omega),$$

à valeurs réelles, et l'on suppose que pour tout $u \in \mathcal{O}_{L^2}^m(\Omega)$ ⁽¹³⁾ :

$$\sum_{p+q=m} \int_{\Omega} g_{pq}^4 D^q u \overline{D^p u} dx \geq \alpha \sum_{p=m} \|D^p u\|_{L^2(\Omega)}^2, \quad \alpha > 0.$$

On considère l'opérateur $S = \sum_{p+q \leq 2m-1} s_q D^q$, s_q fonctions bornées ainsi que leurs dérivées d'ordre $\leq 2m-1$. On désigne par $\mathcal{O}_{L^2}^m(\xi)$ [resp $\mathcal{O}_{L^2}^m(\xi)$] l'espace des distributions T telles que T_ξ soit dans $\mathcal{O}_{L^2}^m$ (resp $\mathcal{O}_{L^2}^m$). On a le

THÉORÈME 4. — L'opérateur $(D^4 + iD^2 + S + \partial/\partial t M^4)$ est un isomorphisme de $\mathcal{O}'_+(t, \mathcal{O}_{L^2}^m(\xi))$ sur $\mathcal{O}'_+(t, \mathcal{O}_{L^2}^m(\xi))$, ξ quelconque dans Ξ^n .

⁽⁸⁾ On peut prendre pour $\mathcal{H}(a)$ des fonctions localement $\mathcal{E}_{L^1}^1$ au lieu de $\mathcal{E}_{L^1}^1$. Généralisation analogue pour les problèmes aux limites des notes ⁽¹⁾.

⁽⁹⁾ Ce résultat est valable avec V quelconque.

⁽¹⁰⁾ Valable seulement pour certains V et notamment ceux choisis ci-dessus.

⁽¹¹⁾ Tout ceci est valable en remplaçant $\partial/\partial t$ par un opérateur de dérivation d'ordre β , $0 < \beta < 1$; si D^2 et R sont nuls, on peut prendre $1 < \beta \leq 2$.

⁽¹²⁾ Voir les travaux de Hille, Yosida, Feller, Phillips.

⁽¹³⁾ Pour les espaces $\mathcal{O}_{L^2}^m$ et $\mathcal{O}_{L^2}^m$, voir SCHWARTZ, *Exposé sur les travaux de Gårding*, Séminaire Bourbaki, mai 1952.

Ici encore l'inverse ne dépend pas de ξ . Si $M^1 = 1$, il y a semi-groupe.

Remarque. — Tous les résultats précédents se généralisent à des systèmes de K équations.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations aux dérivées partielles à coefficients constants*. 1. *Solution élémentaire*. Note de M. **BERNARD MALGRANGE**, transmise par M. Jean Leray.

On démontre, en particulier, l'existence d'une solution élémentaire pour toutes les équations aux dérivées partielles linéaires à coefficients constants.

Notations. — Les notations et les topologies des espaces fonctionnels utilisés sont celles de M. L. Schwartz ⁽¹⁾. En particulier, on désigne par \mathcal{S} l'espace des fonctions sur \mathbb{R}^m indéfiniment dérivables à décroissance rapide, par \mathcal{S}' son dual, l'espace des distributions tempérées. La transformation de Fourier applique isomorphiquement \mathcal{S} sur \mathcal{S}' et \mathcal{S}' sur \mathcal{S} .

1. *Espace $\mathcal{S}(a, b)$.* — a et b étant deux nombres réels, $a < b$, on désigne par $\mathcal{S}(a, b)$ l'espace vectoriel formé des fonctions φ telles que $e^{cx_1}\varphi \in \mathcal{S}$ pour tout c , $a < c < b$. On munit $\mathcal{S}(a, b)$ de la topologie la moins fine pour laquelle les applications $\varphi \rightarrow e^{cx_1}\varphi$ sont continues de $\mathcal{S}(a, b)$ dans \mathcal{S} . Pour que $\varphi \rightarrow 0$ dans $\mathcal{S}(a, b)$, il faut et il suffit que pour tout c , $a < c < b$, $e^{cx_1}\varphi \rightarrow 0$ dans \mathcal{S} .

Toute forme linéaire continue sur $\mathcal{S}(a, b)$ est une distribution. Elle peut s'écrire $e^{cx_1}U + e^{dx_1}V$, avec $U \in \mathcal{S}'$, $V \in \mathcal{S}'$, $a < c < d < b$, et réciproquement. Soit $\varphi \in \mathcal{S}(a, b)$. Considérons sa transformée de Fourier, soit F :

$$F(\xi_1 + i\eta_1, \xi_2, \dots, \xi_m) = \int e^{-2\pi i[(\xi_1 + i\eta_1)x_1 + \xi_2 x_2 + \dots + \xi_m x_m]} \varphi(x_1, \dots, x_m) dx_1 \dots dx_m$$

(ξ_i et η_i réels). Pour η_1 fixé, $(a/2\pi) < \eta_1 < (b/2\pi)$, $F \in \mathcal{S}_{\xi_1, \dots, \xi_m}$. Si ξ_2, \dots, ξ_m sont fixés, F est une fonction holomorphe de $\xi_1 = \xi_1 + i\eta_1$ dans la bande $(a/2\pi) < \eta_1 < (b/2\pi)$. Si $(a/2\pi) < \eta'_1 < \eta_1 < \eta''_1 < (b/2\pi)$, on a

$$(I) \quad \max_{\xi_1} |F(\xi_1 + i\eta_1, \xi_2, \dots, \xi_m)| \leq \max_{\eta_1 = \eta'_1, \eta''_1} |F(\xi_1 + i\eta_1, \xi_2, \dots, \xi_m)|.$$

2. *Une inégalité* ⁽²⁾. — Soit $G(\zeta)$ une fonction holomorphe dans le disque $|\zeta| < R$. Supposons que $G(0) \neq 0$ et $G(\zeta) \neq 0$ si $|\zeta| = r$ [condition (a)], $r < R$. Soient $\alpha_1, \dots, \alpha_p$ les zéros de G dans le disque $|\zeta| < r$,

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log |G(re^{i\varphi})| d\varphi = \log \left| \frac{G(0)r^p}{\alpha_1 \dots \alpha_p} \right|$$

⁽¹⁾ *Théorie des distributions*, t. 1 et 2 (Hermann).

⁽²⁾ Les notations des paragraphes 1 et 3 sont identiques. Celles du paragraphe 2 en sont indépendantes.

et par suite

$$\text{Max}_{|\zeta| \leq r} |G(\zeta)| \leq \left| \frac{G(0)r^p}{\alpha_1 \dots \alpha_p} \right|.$$

Supposons que, dans le disque $|\zeta| < R$, on ait : $G = PF$, $P = \zeta^n + a_1 \zeta^{n-1} + \dots + a_n$ et F holomorphe. On peut écrire P sous la forme

$$(\zeta - \alpha_1) \dots (\zeta - \alpha_q) (\zeta - \beta_1) \dots (\zeta - \beta_{n-q}), \quad |\beta_i| > r,$$

alors

$$\left| \frac{G(0)r^p}{\alpha_1 \dots \alpha_p} \right| = \left| \frac{F(0)r^p \beta_1 \dots \beta_{n-q}}{\alpha_{q+1} \dots \alpha_p} \right| \geq |F(0)| r^n$$

d'où enfin

$$\text{Max}_{|\zeta| \leq r} |G(\zeta)| \geq |F(0)| r^n.$$

Il est immédiat que cette inégalité est encore satisfaite si la condition (a) n'est pas vérifiée. Par suite :

PROPOSITION 1. — *P étant un polynôme de degré n, le coefficient de ζ^n étant 1, F et G deux fonctions holomorphes dans $|\zeta - \zeta_0| < R$, et $G = PF$, on a pour tout $r < R$:*

$$\text{Max}_{|\zeta - \zeta_0| \leq r} |G(\zeta)| \geq |F(\zeta_0)| r^n.$$

3. Soit T une distribution à support compact de la forme suivante :

$$T = \frac{1}{(2\pi i)^n} \frac{\partial^n}{\partial x_1^n} \delta + T_1 \star \frac{\partial^{n-1}}{\partial x_1^{n-1}} \delta + \dots + T_n,$$

δ masse +1 à l'origine; T_1, \dots, T_n des distributions à support compact et $x_1 T_1 = \dots = x_1 T_n = 0$.

(En faisant au besoin un changement d'axes tel que la direction $x_1 = 0$ ne soit pas caractéristique, on ramènera un opérateur différentiel linéaire à coefficients constants à la forme $U \rightarrow T \star U$, où T_2, \dots, T_n seront des polynômes différentiels en $\partial \partial x_2, \dots, \partial \partial x_m$.)

Soit \check{T} la symétrique de T par rapport à l'origine, et P la transformée de Fourier de \check{T} ,

$$P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m) = \xi_1^n + \tau_1(\xi_2, \dots, \xi_m) \xi_1^{n-1} + \dots + \tau_n(\xi_2, \dots, \xi_m).$$

Soit $\varphi \in \mathcal{S}(a, b)$ et F sa transformée de Fourier. Celle de $\check{T} \star \varphi$ est PF . Prenons c , $a < c < b$, et r de manière que $a < c - 2\pi r < c + 2\pi r < b$.

D'après la proposition 1 :

$$\left| F\left(\xi_1 + i \frac{c}{2\pi}, \xi_2, \dots, \xi_m\right) \right| \leq \frac{1}{r^n} \text{Max}_{\left|\xi_1 + i \frac{c}{2\pi} - \zeta\right| < r} |P(\zeta, \xi_2, \dots, \xi_m) F(\zeta, \xi_2, \dots, \xi_m)|.$$

Joint à l'inégalité (1), ceci entraîne :

$$\text{Max}_{\xi_1, \dots, \xi_m} \left| F\left(\xi_1 + i \frac{c}{2\pi}, \xi_2, \dots, \xi_m\right) \right| \leq \frac{1}{r^n} \text{Max}_{\substack{\xi_1, \dots, \xi_m \\ \gamma_{11} = \frac{c}{2\pi} \pm r}} |P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m) F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m)|.$$

En écrivant des inégalités analogues pour les produits de polynômes par des dérivées de φ , on démontre : si des $\check{T}\star\varphi_i$ tendent vers zéro dans $\mathcal{S}(a, b)$, les φ_i tendent vers zéro dans $\mathcal{S}(a, b)$, ce qui s'énonce :

THÉORÈME 1. — *L'application $\varphi \rightarrow \check{T}\star\varphi$ de $\mathcal{S}(a, b)$ dans $\mathcal{S}(a, b)$ est un isomorphisme (topologique).*

Soit S une forme linéaire continue sur $\mathcal{S}(a, b)$. $\check{T}\star\varphi \rightarrow S(\varphi)$ est, d'après le théorème 1, une forme linéaire continue sur le sous-espace $\check{T}\star\mathcal{S}(a, b)$ de $\mathcal{S}(a, b)$. D'après le théorème de Hahn-Banach, elle se prolonge en une forme linéaire continue V sur $\mathcal{S}(a, b)$; alors $T\star V = S$, c'est-à-dire :

COROLLAIRE. — *Si S est une forme linéaire continue sur $\mathcal{S}(a, b)$, il existe au moins une forme linéaire continue V sur $\mathcal{S}(a, b)$ telle que $T\star V = S$.*

Remarque. — Si $S = \delta$, V est une solution élémentaire. On peut prendre V somme de dérivées d'ordre $\leq k$ de fonctions continues, k étant un nombre qui ne dépend que de m .

Le problème suivant serait important à résoudre :

PROBLÈME. — *Le théorème 1 est-il encore valable si l'on remplace $\mathcal{S}(a, b)$ par \mathcal{S} (au moins dans le cas des opérateurs différentiels) ?*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Complément à un théorème de G. Pólya.*

Note de M. MAURICE BLAMBERT, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note a pour objet une contribution à la recherche des points singuliers des fonctions définies par une relation fonctionnelle de la forme $\psi(s) = \sum_r \gamma_r \varphi^{(r)}(s)$, où les coefficients γ_r et la fonction $\varphi(s)$ sont donnés. Que dire des singularités de $\psi(s)$, connaissant celles de $\varphi(s)$?

$\theta(z) = \sum (-1)^r \gamma_r z^r$ étant la génératrice de cet opérateur, G. Pólya⁽¹⁾ énonce : Si la génératrice ($\not\equiv 0$) est entière de type exponentiel et à diagramme indicateur se réduisant au point origine dans le plan de la variable z , alors : 1° tout point régulier pour $\varphi(s)$ est régulier pour $\psi(s)$; 2° tout point singulier « accessible » pour $\varphi(s)$ est aussi singulier pour $\psi(s)$. Les notions de fonction de type exponentiel et de diagramme indicateur d'une fonction sont suffisamment connues pour ne pas avoir à être rappelées. Me limitant à la classe des fonctions $\varphi(s)$ définies par des séries de Dirichlet générales dont la suite des exposants réels est mesurable à densité positive finie, et à la classe des génératrices de genre zéro, je me propose, dans des conditions convenables : 1° de retrouver le théorème de G. Pólya pour les points singuliers « accessibles » de $\varphi(s)$ situés sur l'axe d'holomorphie, $\mathcal{R}s = \sigma = \sigma_{\check{\sigma}c}^{\varphi}$, de cette fonction; 2° d'étendre la propriété à tous les points singuliers de $\varphi(s)$ situés sur l'axe d'holomorphie $\sigma = \sigma_{\check{\sigma}c}^{\varphi}$. La méthode consiste, dans son principe, en l'utilisation d'un théorème fonda-

(¹) *Ann. Math.*, 1933.

mental de V. Bernstein ⁽²⁾. Je rappelle quelques définitions indispensables à la précision des énoncés :

Soient $\varphi(s) = \sum a_n e^{-s\lambda_n}$, $\lambda_n \uparrow \infty$, $\sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi} < \infty$. Soient $-\infty < \sigma_1 < \infty$ et $\Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$ le plus grand domaine (ensemble « connexe » de points tous intérieurs) situé dans le demi-plan $\sigma > \sigma_1$ ($\sigma_1 < \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$) et ayant les caractères suivants : 1° $\varphi(s)$ est holomorphe dans $\Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$; 2° $\varphi(s) = \sum a_n e^{-s\lambda_n}$ pour $s \in \Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $\mathcal{R}s = \sigma > \sigma_{\mathcal{A}}^{\varphi}$. L'ensemble formé de tous les points du demi-plan $\sigma \geq \sigma_1$ qui n'appartiennent pas à $\Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$ est représenté par $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ et appelé « l'ensemble singulier de $\varphi(s)$ par rapport au demi-plan $\sigma > \sigma_1$ » ⁽³⁾. L'ensemble $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ est fermé; les points de la droite $\sigma = \sigma_1$ appartiennent à $S_{\varphi}^{\sigma_1}$. Un point de $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ ne peut être atteint par le prolongement de $\varphi(s)$ le long d'un arc de Jordan sans point commun avec l'axe $\sigma = \sigma_1$.

Le point $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$ est dit singulier « accessible » pour $\varphi(s)$ s'il existe un cercle ouvert, de centre α et de rayon $\rho > 0$ tel que l'on puisse choisir, dans ce cercle, un diamètre (partageant ce cercle en deux demi-cercles « ouverts ») partagé par le point α en deux rayons « ouverts », de sorte que la fonction $\varphi(s)$ soit régulière dans (au moins) un des deux demi-cercles et sur (au moins) un des deux rayons. Je dis qu'un point $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $\mathcal{R}\alpha = \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$, est « semi-isolé sur l'axe d'holomorphie » de $\varphi(s)$, s'il est point frontière d'un intervalle de longueur non nulle, situé sur cet axe, et régulier pour $\varphi(s)$. Il est évident que si $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, $\mathcal{R}\alpha = \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$, est « accessible » il est aussi « semi-isolé... » pour $\varphi(s)$, et réciproquement. Je dis que, pour une fonction $\varphi(s)$, l'ensemble des domaines complémentaires à ses ensembles singuliers $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ par rapport aux demi-plans $\sigma > \sigma_1$ lorsque σ_1 varie ($-\infty < \sigma_1 < \infty$), est « l'ensemble domanial \mathfrak{M} » de la fonction $\varphi(s)$.

Si pour une fonction $\varphi(s)$, on peut trouver une suite $s_n = \sigma_n + i\tau_n$, $\sigma_n \downarrow -\infty$, $n \rightarrow \infty$, de sorte que $s_n \in \bigcap_{\sigma \geq \sigma_{n+1}} S_{\varphi}^{\sigma_{n+1}}$, $n = 1, 2, 3, \dots$, [la suite $\{s_n\}$ dépendant de

la fonction $\varphi(s)$, et $\bar{P}_{\varphi, \sigma_{n+1}}$ représentant le demi-plan $\sigma \geq \sigma_{n+1}$], cette fonction sera dite appartenir à la classe des fonctions à « ensemble domanial \mathfrak{M} non borné à gauche ». Je dis que le point $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $\mathcal{R}\alpha = \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$, est singulier du type « coupure » pour la fonction $\varphi(s)$, s'il existe un cercle $c(\alpha, \rho)$, $\rho > 0$, tel que pour tout $s \in c(\alpha, \rho)$, avec $\mathcal{R}s > \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$, la fonction $\varphi(s)$ admet la représentation $\varphi(s) = \mathcal{R}(s) + \mathcal{L}(s)$, où $\mathcal{R}(s)$ est une fonction holomorphe dans le domaine union du demi-plan $\mathcal{R}s > \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$ et du cercle, et où $\mathcal{L}(s)$ holomorphe dans $\mathcal{R}s < \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$ admet l'axe $\sigma = \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$ pour frontière naturelle. Enfin, si $\mathcal{L}(s)$ est, dans son demi-plan d'existence, égale à la somme d'une série de Dirichlet dont la suite des exposants réels est mesurable et à densité nulle (ou définie par son prolongement analytique si $\sigma_{\mathcal{C}}^{\mathcal{L}} < \sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi}$), je dis que α est singulier du type

⁽²⁾ *Rend. R. Ist. Lomb. Sc. Lett.*, 63, 1930, p. 321.

⁽³⁾ S. MANDELPROJT, *Dirichlet series. The Rice Institute Pamphlet*, 31, 1944, p. 233.

« coupure » de classe 0. Avec cette terminologie, (on sait l'importance de la précision du langage dans toute question relative aux singularités), j'énonce en conservant aux fonctions la représentation dirichletienne :

THÉOREME I. — Dans les hypothèses : 1° la suite des exposants de la série $\varphi(s) = \sum a_n e^{-s\lambda_n}$, $\sigma_0 < \infty$, est mesurable à densité finie $D > 0$; $\varphi(s)$ n'admet pas son axe d'holomorphie pour frontière naturelle, 2° $\theta(z)$ désigne une fonction entière de genre 0 dont tous les zéros (sauf un nombre fini au plus) sont réels négatifs, alors le point $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $R\alpha = \sigma_{\alpha c}^{\sigma_0}$, est singulier pour la fonction $\psi(s) = \sum a_n \theta(\lambda_n) e^{-s\lambda_n}$.

THÉOREME II. — Dans l'hypothèse (1) du théorème I et si : 1° $\varphi(s)$ est à « ensemble domanial \mathfrak{N} non borné à gauche », 2° $\theta(z)$ est de genre 0 dont tous les zéros (sauf un nombre fini au plus) sont réels positifs, alors si $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$ est « semi-isolé sur l'axe d'holomorphie » de $\varphi(s)$, il est aussi singulier pour $\psi(s) = \sum a_n \theta(\lambda_n) e^{-s\lambda_n}$.

Enfin j'énonce, sous forme « dubitative » :

THÉOREME III. — Dans les hypothèses (1) et (2) du théorème II, s'il est possible que $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $R\alpha = \sigma_{\alpha c}^{\sigma_0}$, soit régulier pour $\psi(s)$, alors ce point α est nécessairement singulier du type « coupure » de classe 0 pour $\varphi(s)$.

Je démontre ces théorèmes dans le cas où l'ordre de multiplicité des zéros de $\theta(z)$ est borné. Ces propriétés, et d'autres, sont intéressantes en elles-mêmes et par leur rapport étroit avec diverses théories notamment celle de la composition des singularités des séries de Dirichlet générales, et celle des équations différentielles linéaires, à coefficients constants, d'ordre infini.

THÉORIE DES FONCTIONS. — La régularité des fonctions univalentes.

Note de M. **WALTER K. HAYMAN**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous considérons une fonction $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ holomorphe et univalente dans le cercle $|z| < 1$. Posons

$$M(r, f) = \sup_{0 \leq \theta < 2\pi} |f(re^{i\theta})|, \quad I(r, f) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(re^{i\theta})| d\theta.$$

On a le théorème suivant :

THÉOREME 1. — Les limites

$$\alpha = \lim_{r \rightarrow 1} (1-r)^2 M(r, f), \quad \beta = \lim_{r \rightarrow 1} (1-r) I(r, f), \quad \gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{|a_n|}{n},$$

existent et $\alpha = 2\beta = \gamma$.

Nous supposons $a_0 = 0$, $a_1 = 1$. Or nous avons démontré ailleurs ⁽¹⁾ que,

(1) *Journal d'analyse Math.*, 1, 1951, p. 177.

sauf quand $f(z) \equiv z/(1 - ze^{-i\theta})^2$, $(1 - r)^2/r |f(re^{i\theta})|$ est strictement décroissant avec r croissant. Donc $(1 - r^2)/r [M(r, f)]$ est décroissant aussi et tend vers la limite α . De plus $0 \leq \alpha < 1$, à moins que $f(z) \equiv z/(1 - ze^{-i\theta})^2$.

Nous supposons d'abord $\alpha > 0$, et prenons θ, λ tels que $f(re^{i\theta}) = M(r, f)e^{i\lambda}$. Il s'ensuit de notre argument antérieur, qu'étant donnée la constante ε positive, on a pour $r > r_0(\varepsilon)$,

$$f(\rho e^{i\theta}) = \frac{\alpha e^{i\lambda} [1 + \varepsilon(\rho)]}{(1 - \rho)^2} \quad \text{tandis que} \quad 1 - r \leq 1 - \rho \leq \frac{1 - r}{\varepsilon}.$$

avec $|\varepsilon(\rho)| < \varepsilon$. En se servant du principe de la mesure harmonique on déduit pour $r > r_1 > r_0$,

$$(1) \quad f(z) = \frac{\alpha e^{i\lambda}}{(1 - ze^{-i\theta})^2} [1 + \varepsilon(z)],$$

où $|\varepsilon(z)| < \varepsilon$, lorsque $(1 - r) \leq (1 - |z|) \leq (1 - r)/\varepsilon$, $|\theta - \arg z| < (1 - r)/\varepsilon$.

Il s'ensuit d'une identité de Spencer ⁽²⁾ que

$$(2) \quad r \frac{d}{dr} I(r, f) = \int_0^\infty p(r, R) dR,$$

où $2\pi p(r, R)$ est la mesure des valeurs θ , $0 \leq \theta \leq 2\pi$, pour lesquelles l'équation $f(z) = Re^{i\theta}$ a une solution dans $|z| < r$. En employant l'équation (1) on déduit que $(1 - r)^2 (d/dr) I(r) \rightarrow \alpha/2$, partant que

$$(3) \quad (1 - r) I(r, f) \rightarrow \frac{\alpha}{2}, \quad \text{tandis que} \quad r \rightarrow 1.$$

Prenons maintenant $r = 1 - 1/n$.

$$a_n = \frac{1}{2\pi r^n} \int_0^{2\pi} f(re^{i\Phi}) e^{-in\Phi} d\Phi.$$

Les équations (1) et (3) conduisent au résultat $\gamma = \alpha$. Nous avons supposé $\alpha > 0$. Si $\alpha = 1$, nous déduisons de (2) que $\beta = 0$, aussi, partant $\gamma = 0$.

Dès lors on déduit le

THÉOREME 2. — Si $f(z) = z + \sum_{n=2}^\infty a_n z^n$ est holomorphe et univalente dans le cercle $|z| < 1$, alors $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} (|a_n|/n) < 1$, sauf quand $f(z) = z/(1 - e^{i\theta}z)^2$.

Signalons enfin que l'analogue du théorème 1 pour les fonctions p -valentes en moyenne reste vraie, si $p > 1/2$. De plus dans le théorème 2, $f(z)$ n'a besoin que d'être univalente en moyenne.

⁽²⁾ Amer. J. Math., 63, 1943, p. 154.

GÉOMÉTRIE. — *Connexions définies sur une variété presque hermitique.*

Note de M. **GILLES LEGRAND**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition et étude, à partir de la connexion riemannienne, des deux connexions affines introduites par Chern-Libermann et Lichnerowicz.

1. Soit V_{2n} une variété riemannienne de classe C^2 , admettant une forme quadratique F de rang $2n$ échangeable avec la métrique. Une telle variété est dite *presque hermitique*. Il existe des formes locales de différentielles réelles à coefficients complexes θ^α , $\theta^{\alpha^*} = \overline{\theta^\alpha}$ (α et tout indice grec $= 1, \dots, n$; $\alpha^* = \alpha + n$) telles que

$$(1) \quad ds^2 = 2 \sum_{\alpha} \theta^\alpha \theta^{\alpha^*}, \quad F = i \sum_{\alpha} \theta^\alpha \wedge \theta^{\alpha^*}.$$

Les repères correspondants sont dits *adaptés* à la structure presque hermitique. Plus généralement nous appellerons repères *admissibles* les repères par rapport auxquels on a simultanément

$$(2) \quad ds^2 = 2 g_{\alpha\beta^*} \psi^\alpha \psi^{\beta^*}, \quad F = i g_{\alpha\beta^*} \psi^\alpha \wedge \psi^{\beta^*},$$

où les ψ^α sont des formes locales de différentielles réelles à coefficients complexes ($\psi^{\alpha^*} = \overline{\psi^\alpha}$).

Nous désignerons par $\gamma_{j^k}^i$ (i, j, k et tout indice latin $= 1, \dots, 2n$) les composantes (relativement à un repère quelconque) de la connexion riemannienne associée au ds^2 . Par rapport à un repère admissible, on a

$$(3) \quad \nabla_\alpha F_{\beta\gamma^*} = i \nabla_\alpha g_{\beta\gamma^*} = 0,$$

$$(4) \quad \nabla_\alpha F_{\beta\gamma} = i \gamma_{\beta^*}^{\rho^*} g_{\gamma\rho^*} - i \gamma_{\gamma^*}^{\rho^*} g_{\beta\rho^*} = 2 i \gamma_{\beta^*}^{\rho^*} g_{\gamma\rho^*} = - 2 i \gamma_{\gamma^*}^{\rho^*} g_{\beta\rho^*},$$

$$(5) \quad \nabla_\alpha F_{\beta^*\gamma^*} = - i \gamma_{\beta^*}^{\rho} g_{\gamma\rho^*} + i \gamma_{\gamma^*}^{\rho} g_{\beta\rho^*} = - 2 i \gamma_{\beta^*}^{\rho} g_{\gamma\rho^*} = 2 i \gamma_{\gamma^*}^{\rho} g_{\beta\rho^*}.$$

Nous nous proposons d'étudier les deux connexions définies intrinsèquement sur la variété par les formules :

$$(6) \quad l_{jk}^i = \gamma_{j^k}^i + \frac{1}{2} F^{il} \nabla_k F_{jl} \quad [\text{connexion de Lichnerowicz } (1)],$$

$$(7) \quad c_{jk}^i = \gamma_{j^k}^i + \frac{1}{2} F^{il} (\nabla_k F_{jl} + \nabla_j F_{kl} - \nabla_l F_{jk}) [\text{connexion de Chern-Libermann } (2)].$$

2. En connexion l (opérateur de dérivation covariante $\hat{\nabla}$) :

$$(8) \quad \hat{\nabla}_h g_{ij} = 0, \quad \hat{\nabla}_h F_{ij} = 0$$

(1) *Arch. Math.* (sous presse).

(2) *Ann. Math.*, **47**, 1946, p. 85; P. LIBERMANN, *Thèse*. Les deux connexions se confondent avec la connexion riemannienne dans le cas kählerien.

En connexion c (opérateur de dérivation covariante $\tilde{\nabla}$) :

$$(9) \quad \tilde{\nabla}_h F_{ij} = 0$$

et, en repères adaptés :

$$(10) \quad \tilde{\nabla}_\alpha g_{\beta\gamma} = -2\gamma\beta^{\alpha*}\gamma + 2\gamma_\alpha\gamma^{*\beta} \quad (\text{et compl. conj.})$$

les autres composantes étant nulles.

3. Les composantes des connexions en repère admissible sont données par :

$$(11) \quad \begin{cases} l\beta^{\alpha\gamma} = \gamma\beta^{\alpha\gamma}, & c\beta^{\alpha\gamma} = \gamma\beta^{\alpha\gamma} - g^{\alpha\rho*}g_{\gamma\rho*}\gamma\beta^{\nu*}\rho^*; \\ l\beta^{\alpha\gamma*} = \gamma\beta^{\alpha\gamma*}, & c\beta^{\alpha\gamma*} = \gamma\beta^{\alpha\gamma*} - \gamma_{\gamma*}\alpha\beta; \\ l\beta^{*\alpha\gamma} = 0, & c\beta^{*\alpha\gamma} = 0; \\ l\beta^{*\alpha\gamma*} = 0, & c\beta^{*\alpha\gamma*} = \gamma_{\gamma*}\alpha\beta + g^{\alpha\rho*}g_{\gamma\rho*}\gamma_{\beta*}\gamma^{\nu*}\rho^*. \end{cases}$$

4. Par rapport à un repère quelconque, les torsions des connexions sont, en désignant par ω^i les formes définissant le corepère dual ⁽³⁾

$$(12) \quad \tilde{\mathcal{G}}^i = d\omega^i - l^i_{jk}\omega^j \wedge \omega^k = \frac{1}{4}F^{il}(\nabla_j F_{kl} - \nabla_k F_{jl})\omega^j \wedge \omega^k,$$

$$(13) \quad \tilde{\mathcal{G}}^i = d\omega^i - c^i_{jk}\omega^j \wedge \omega^k = \frac{1}{2}F^{il}\nabla_l F_{jk}\omega^j \wedge \omega^k.$$

5. Nous dirons qu'une variété presque hermitique est *pseudo-hermitique* si le système des formes (ψ^α) définissant un repère admissible est complètement intégrable, propriété équivalente à ⁽⁴⁾

$$(14) \quad \gamma\beta^{*\alpha\gamma*} = 0 \quad \text{ou} \quad \nabla_\alpha F_{\beta\gamma} = 0 \quad (\text{ou compl. conj.}).$$

Alors le tenseur métrique est à dérivée covariante nulle dans les deux connexions l et c .

6. Supposons la variété V_{2n} hermitique. Le repère naturel attaché aux coordonnées complexes (z^i) est un repère admissible. Les composantes des connexions dans ce repère sont données par

$$(15) \quad \begin{cases} L\beta^{\alpha\gamma} = \Gamma\beta^{\alpha\gamma}, & C\beta^{\alpha\gamma} = g^{\alpha\rho*}\{[\beta\gamma, \rho^*] - [\beta\rho^*, \gamma]\} = g^{\alpha\rho*}\partial_\gamma g_{\beta\rho*}; \\ \Gamma\beta^{\alpha\gamma*} = \Gamma\beta^{\alpha\gamma*}, & C\beta^{\alpha\gamma*} = 0; \\ L\beta^{*\alpha\gamma} = 0, & C\beta^{*\alpha\gamma} = 0; \\ L\beta^{*\alpha\gamma*} = 0, & C\beta^{*\alpha\gamma*} = 0; \end{cases}$$

où les Γ^i_{jk} et les $[ij, k]$ sont les symboles de Christoffel.

⁽³⁾ En repère adapté, on obtient les formules données par P. Libermann dans sa thèse, avec l'expression des coefficients :

$$A\beta^{\alpha\gamma} = \gamma\beta^{\gamma\alpha*}, \quad B\beta^{\alpha\gamma} = \frac{1}{2}(\gamma\beta^{*\alpha\gamma*} - \gamma_{\gamma*}\alpha\beta^*).$$

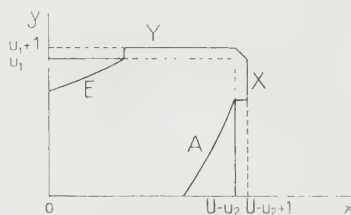
⁽⁴⁾ En écrivant la formule (13) en repère adapté, on obtient alors la formule établie par S. S. Chern, dans le Mémoire cité (pour le cas hermitique).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Épreuve économique permettant de choisir entre deux hypothèses.* Note (*) de M. MAURICE DUMAS, transmise par M. Émile Borel.

a. Voici comment il est possible d'étendre au cas d'épreuves exhaustives la théorie de Wald sur les épreuves séquentielles, et de faire bénéficier par suite ces dernières épreuves, déjà connues pour leur économie, d'un supplément d'économie. Les données sont : U , effectif du lot à propos duquel on veut choisir entre l'hypothèse H_1 (u_1 blancs et $U - u_1$ noirs) et l'hypothèse H_2 (u_2 blancs et $U - u_2$ noirs : u_2 supérieur à u_1) ; ainsi que α et β , inférieurs à $1/2$, les risques tolérés, à savoir :

- (1) Probabilité d'éliminer H_1 quand H_1 est vraie $\leq \alpha$;
 (2) Probabilité d'accepter H_2 quand H_2 est vraie $\leq \beta$.

b. Dans un quart de plan ayant pour abscisses un nombre de noirs et pour ordonnées un nombre de blancs, une épreuve est représentée par un cheminement à angles droits à coordonnées jamais décroissantes. Dans l'hypothèse H_1 (ou H_2) ce cheminement reste à l'intérieur du rectangle limité par $x = U - u_1 + 1$ et par $y = u_1 + 1$ (ou par $x = U - u_2 + 1$ et par $y = u_2 + 1$), ces droites non comprises.



Une épreuve exhaustive effectuée en vue de choisir entre H_1 et H_2 est représentée par un cheminement dans la partie commune des deux rectangles précédents, c'est-à-dire dans le rectangle limité (voir figure) par $x = U - u_2$ et par $y = u_1$; si en effet l'épreuve tend à dépasser cette partie commune, on conclut avec certitude en faveur de H_1 (ou de H_2) si le point atteint est sur $x = U - u_2 + 1$ (ou sur $y = u_1 + 1$).

A chaque point de la partie commune, on peut faire correspondre le rapport de sa vraisemblance dans l'hypothèse H_1 à sa vraisemblance dans l'hypothèse H_2 , même, par extension, si les coordonnées du point ne sont pas entières.

c. Soit à chercher $f(\alpha, \beta)$ et $g(\alpha, \beta)$ tels d'une part que la ligne A sur

(*) Séance du 30 novembre 1953.

laquelle ce rapport de vraisemblances est égal à f puisse servir de ligne d'acceptation de H_1 et tels d'autre part que la ligne E sur laquelle ce rapport est égal à g puisse servir de ligne d'élimination de H_1 ; ainsi, il devra suffire que l'une de ces lignes soit atteinte pour que H_1 soit accepté ou éliminé.

Tout cheminement partant de O et contenant les lignes A et E, est fermé dans le cas général par deux portions de droite, à savoir : une portion — soit X — de la droite $x = U - u_2 + 1$ (dont la probabilité d'atteinte est nulle dans H_2 et égale à une certaine valeur, soit ε_1 , dans H_1) et une portion — soit Y — de la droite $y = u_1 + 1$ (dont la probabilité d'atteinte est nulle dans H_1 et égale à une certaine valeur, soit ε_2 , dans H_2).

Désignant par TPr la probabilité totale d'atteinte d'une ligne dans une certaine hypothèse, on a les quatre relations :

$$(3) \quad \text{TPr}(A/H_1) = f \text{TPr}(A/H_2),$$

$$(4) \quad \text{TPr}(E/H_1) = g \text{TPr}(E/H_2),$$

$$(5) \quad \text{TPr}(A/H_1) + \text{TPr}(E/H_1) = 1 - \varepsilon_1,$$

$$(6) \quad \text{TPr}(A/H_2) + \text{TPr}(E/H_2) = 1 - \varepsilon_2.$$

Les relations (1) à (6) conduisent tous calculs faits à ceci :

$$(7) \quad \text{TPr}(E/H_1) = \frac{f'g'}{f-g'} [1 - (1 - \varepsilon_1) + f(1 - \varepsilon_2)] \leq \alpha$$

$$(8) \quad \text{TPr}(A/H_2) = \frac{1}{f-g'} [1 - \varepsilon_1 - g(1 - \varepsilon_2)] \leq \beta.$$

Comme ε_1 et ε_2 sont comprises entre 0 et 1, les inégalités (7) et (8) sont certainement satisfaites pour

$$\frac{f'g'}{f-g'} \leq \alpha \quad \text{et} \quad \frac{1}{f-g'} \leq \beta.$$

Si, pour serrer la réalité de plus près, on tient compte de ce que les fonctions f , g , ε_1 et ε_2 rendent certainement positives ou nulles les TPr de (7) et de (8), — d'où $g(1 - \varepsilon_2) \leq 1 - \varepsilon_1 \leq f(1 - \varepsilon_2)$ — on établit que les inégalités (7) et (8) sont certainement satisfaites pour $f = 1/\beta$ et $g = \alpha$.

d. Les modalités de l'épreuve proposée d'après ce qui précède sont les suivantes :

- déterminer les lignes A et E;
- joindre A à E par les portions de droites X et Y dites en c;
- poursuivre l'épreuve jusqu'à ce que le point figuratif atteigne A, X, Y, ou E, et conclure ainsi qu'il suit :

1° Si le point atteint A ou X, accepter H_1 : le risque d'accepter de la sorte un lot suivant l'hypothèse H_2 est au plus égal à β ; le risque est même *nul* si le point atteint X;

2° Si le point atteint E ou Y, éliminer H_1 : le risque d'éliminer de la sorte un lot suivant l'hypothèse H_1 est au plus égal à α ; le risque est même *nul*, si le point atteint Y.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude expérimentale des orages radioélectriques solaires.*

Note (*) de MM. **BERNARD VAUQUOIS**, **PIERRE COUPIAC** et **MARIUS LAFFINEUR**, présentée par M. André Danjon.

Par l'observation d'orages radioélectriques simples, c'est-à-dire provoqués par un seul groupe bipolaire de taches, on met en évidence un effet de directivité fonction de la longueur d'onde.

Rappelons qu'on appelle orage solaire toute recrudescence importante de l'intensité radioélectrique, due au passage de taches sur le disque. Nous avons analysé les orages radioélectriques solaires en choisissant des cas simples. La coexistence de taches à des longitudes différentes ne permet qu'une étude statistique. L'actuelle période de minimum d'activité solaire nous permet d'étudier les orages dus à un seul groupe ou une seule tache.

Sans nous attacher à l'étude des intensités absolues observées en période d'orage, ni sur les relations mises en évidence entre intensité et longueur d'onde ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, nous considérons l'instant d'apparition de l'orage sur une fréquence donnée, déterminé lorsque l'intensité devient supérieure au niveau moyen du soleil calme et que nous appellerons le seuil de l'orage pour cette fréquence. La faible précision obtenue (seuil déterminé à quelques heures près) suffit pour se rendre compte qu'il n'y a pas simultanéité de l'apparition de l'orage pour les diverses fréquences du spectre radioélectrique. C'est précisément ce décalage du seuil dans le temps en fonction de la fréquence que nous étudions ici. Nous nous sommes assurés par le dépouillement des observations des années 1952 et 1953, que ce décalage n'est pas un effet purement instrumental dû à la variation de sensibilité des récepteurs en fonction de la longueur d'onde.

Les cas simples que nous envisageons sont particulièrement rares, car ils doivent satisfaire aux conditions suivantes :

a. Il ne doit exister qu'une seule tache ou qu'un seul groupe sur le disque solaire.

b. La tache doit être *active* c'est-à-dire provoquer un orage radioélectrique.

c. L'observation de cet orage doit avoir été faite sur un nombre suffisant de fréquences. Aussi n'avons nous que cinq exemples pour illustrer près de deux années d'observation.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) G. W. ALLEN, *Septième rapport de la commission pour l'étude des relations entre phénomènes solaires et terrestres*, p. 63-75.

(2) M. LAFFINEUR, *L'onde électrique*, Mars 1953, p. 173-191.

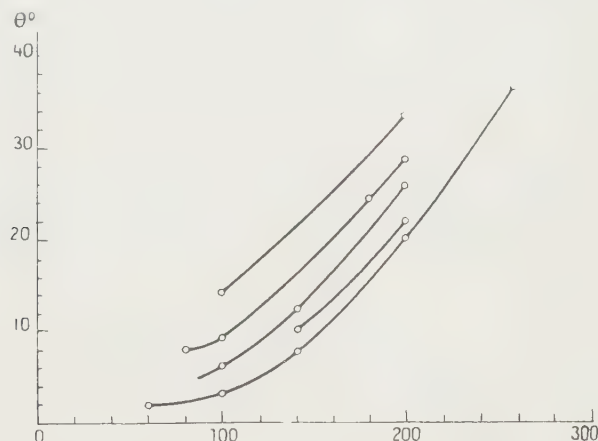
(3) M. LAFFINEUR, *L'astronomie*. Mai 1953, p. 179-191.

I.....	Tache visible du	6 Avril 1952	au	14 Avril 1952
II.....	»	15 Mai 1952	»	23 Mai 1952
III.....	»	8 Août 1952	»	17 Août 1952
IV.....	»	22 Septembre 1952	»	29 Septembre 1952
V.....	»	22 Avril 1953	»	4 Mai 1953

Les fréquences d'observation s'étalent de 62 Mc/s à 255 Mc/s; nous avons groupé les résultats de Sydney, Cambridge, Néra et Meudon.

On constate que le maximum a lieu lorsque la tache est au voisinage du méridien central, en général, à quelques degrés à l'Ouest. Ces faits confirment et complètent les résultats de J. S. Hey ⁽⁴⁾.

L'interprétation de cette dissymétrie a été donnée en premier lieu en faisant appel au faisceau de Chapmann-Ferraro. M. Jorand ⁽⁵⁾ remarque en outre, que l'axe des taches est incliné, en moyenne, vers l'Ouest. Ajoutons que l'évolution physique de la tache active est également un facteur de dissymétrie.



Courbes de seuil. — En *abscisses* : la fréquence d'observation; en *ordonnées* : la longitude de la tache à l'instant du seuil, rapportée au méridien central.

Examinons maintenant comment se répartissent les seuils définis plus haut, suivant les diverses fréquences d'observation. Portons sur un graphique les fréquences en abscisses et les longitudes des centres des taches à l'instant du seuil en ordonnées. Chaque orage possède ainsi une *courbe de seuil*, et l'on constate que les différentes courbes obtenues sont parallèles (*figure*).

En première approximation, on peut considérer que la courbe d'intensité relative à une fréquence donnée, au cours de la rotation de la tache, représente le diagramme de rayonnement de cette tache pour cette fréquence. Remarquons

⁽⁴⁾ *Engineering*, Feb. 15, 1946, p. 161-164.

⁽⁵⁾ *Annales d'Astrophysique*, 16, n° 3, 1953, p. 151-161.

d'une part que le faisceau émis est d'autant plus étroit que la fréquence est plus basse et d'autre part, que le parallélisme des courbes est l'indice de diagrammes de rayonnement analogues pour ces différents orages.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions aléatoires harmoniques dans un demi-plan*. Note de M. **JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET**, présentée par M. Henri Villat.

1. Que peut-on dire de l'intégrale d'une équation aux dérivées partielles dans un domaine D , lorsque les conditions aux limites sont, non pas des *fonctions certaines*, mais des *fonctions aléatoires*? Nous traitons ici le cas particulier où le domaine D est un demi-plan et l'équation celle de Laplace; nous montrerons ailleurs que notre méthode s'étend à toute une classe d'équations, comprenant aussi, parmi les plus intéressantes, l'équation de la chaleur.

2. Une fonction aléatoire ⁽¹⁾ de x est une fonction $f(x, \omega)$ à valeurs réelles sur $R \times \Omega$, mesurable en ω pour tout $x \in R$; nous dirons qu'une fonction aléatoire $f(x, \omega) \in H$, si elle satisfait les conditions (H_1) : $f(x, \omega)$ est mesurable sur $R \times \Omega$ par rapport à $m \times \mu$; (H_2) $f(x, \omega) \in L(\Omega)$ pour tout $x \in R$; soit $\gamma(x) = \int_{\Omega} |f(x, \omega)| d\mu$; (H_3) $\gamma(x) \in L(a, b)$ pour tout intervalle $[a, b]$ fini sur R ; (H_4) $\int_0^x \gamma(\xi) d\xi = O(|x|^\alpha)$, $0 \leq \alpha < 2$, pour $|x| \rightarrow +\infty$.

THÉOREME. — Si la fonction aléatoire $f(x, \omega) \in H$, l'intégrale de Poisson :

$$(1) \quad u(x, y, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y}{(x - \xi)^2 + y^2} f(\xi, \omega) d\xi$$

définit, pour $\omega \in \Omega - \Lambda$, Λ ayant une mesure nulle, une fonction harmonique dans le demi-plan $D : y > 0$, telle que :

$$(2) \quad \lim_{y \rightarrow +0} u(x, y, \omega) = f(x, \omega), \text{ presque tout } x.$$

Cette proposition fournit une solution du problème de Dirichlet, lorsque les valeurs prises par la fonction harmonique sur $y = 0$ sont données, non par une fonction, mais par un *ensemble* de fonctions, associé à une loi de probabilité; sous les conditions H , la probabilité de l'existence de la solution est égale à un.

La démonstration comprend 4 étapes :

a. l'application successive des théorèmes de Tonelli et de Fubini prouve

(1) Nos définitions et notations sont celles de : J. KAMPÉ DE FÉRIET : *Fonctions aléatoires et théorie statistique de la turbulence*, p. 568-623, dans *Théorie des fonctions aléatoires*, par A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET. Paris, 1953; R désigne la droite réelle, munie de la mesure de Lebesgue m ; Ω est un ensemble abstrait, sans autre propriété que l'existence d'une mesure μ pour une σ -Algèbre de sous-ensembles, telle que $\mu(\Omega) = 1$.

d'abord que pour un η donné :

$$(3) \quad \int_0^{+\infty} \frac{|f(\xi, \omega)|}{\xi^2 + \eta^2} d\xi < +\infty$$

sauf, au plus, si $\omega \in \Lambda_\eta$ de mesure nulle ;

b. pour tout $\omega \in \Omega - \Lambda_\eta$, $u(x, y, \omega)$ est harmonique dans la bande $\eta^{-1} < y < \eta$;

c. quand $\eta \rightarrow +\infty$, l'ensemble Λ_η est non décroissant ; l'ensemble exceptionnel Λ est défini par $\Lambda = \lim \Lambda_\eta$ qui est de mesure nulle ;

d. enfin (2) est une conséquence immédiate d'un théorème de Titchmarsh⁽²⁾.

3. Pour montrer la portée de ce résultat, prenons pour Ω l'ensemble de toutes les fonctions continues sur \mathbb{R} : $\omega = \omega(x)$ et pour mesure μ celle de N. Wiener⁽³⁾ définie par :

$$\begin{aligned} \mu \{ \omega : \omega(0) \in B_0, \omega(b_1) - \omega(a_1) \in B_1, \dots, \omega(b_n) - \omega(a_n) \in B_n \} \\ = [(2\pi)^{n+1} \sigma^2 |b_1 - a_1| \dots |b_n - a_n|]^{-\frac{1}{2}} \int_{B_0} e^{-\frac{s^2}{2\sigma^2}} ds \int_{B_1} e^{-\frac{s^2}{2|b_1 - a_1|}} ds \dots, \end{aligned}$$

les B désignant des sous-ensembles boréliens arbitraires de \mathbb{R} et les intervalles (a_n, b_n) étant disjoints et ne contenant pas 0. La fonction aléatoire $f(x, \omega) = \omega(x) \in \mathbb{H}$; l'on a en particulier : $\gamma(x) = 2^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} (\sigma^2 + |x|)^{\frac{1}{2}}$. Donc, sauf pour un ensemble Λ de fonctions ω de mesure nulle⁽⁴⁾, l'intégrale de Poisson (1) définit une fonction harmonique dans D prenant les valeurs continues $\omega(x)$ pour $y = 0$.

4. Un cas particulier intéressant est celui où $f(x, \omega)$ est une fonction aléatoire stationnaire d'ordre 2 satisfaisant à (H_1) et à

$$(H_5) \quad f(x, \omega) \in L^2(\Omega), \quad \text{tout } x \in \mathbb{R};$$

$$(H_6) \quad \int_{\Omega} f(x', \omega) f(x'', \omega) d\mu = r(x' - x'');$$

il est clair que (H_5) et (H_6) impliquent (H_2) , (H_3) et (H_4) (avec $\alpha = 1$).

La covariance de la fonction aléatoire harmonique a une expression remarquable

$$\int_{\Omega} u(x', y', \omega) u(x'', y'', \omega) d\mu = \rho(x' - x'', y' + y''),$$

⁽²⁾ *Introduction to the theory of Fourier integrals*, Oxford, 1937, th. 13, p. 28.

⁽³⁾ *Generalized Harmonic Analysis*, *Acta Mathematica*, t. 55, 1930, p. 117-258.

⁽⁴⁾ On ne doit pas oublier que « mesure nulle » n'a de sens que pour une mesure μ bien déterminée, ici celle de N. Wiener ; cette assertion ne signifie nullement qu'il soit « impossible » de trouver des fonctions ω pour lesquelles (1) tombe en défaut : ici, par exemple, tous les polynômes $\in \Lambda$.

où ρ est la fonction harmonique définie par

$$(4) \quad \rho(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y}{(x - \xi)^2 + y^2} r(\xi) d\xi;$$

la covariance ne dépendant que de la différence $x' - x''$, $u(x, y, \omega)$ est donc une fonction aléatoire stationnaire d'ordre 2 en x ; le fait que la covariance dépend de la somme $y' + y''$ provient de ce que les intégrales de l'équation de Laplace dans D sont données par un semi-groupe d'opérations linéaires ⁽⁵⁾.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *La résistance de l'air raréfié par l'altitude.*

Note de M. SERGE TRAVERS, présentée par M. Joseph Pérès.

Au-dessus de 100 km de hauteur, l'atmosphère raréfiée doit opposer ordinairement aux bolidés, exceptionnellement aux V 2, éventuellement aux éclats d'engins explosifs, une résistance à évaluer autrement qu'aux altitudes où le libre parcours moyen reste très inférieur au calibre.

D'après les dernières mesures, la densité de l'air est de 10^{-5} à 10^{-6} gr/m³, le libre parcours moyen supérieur au centimètre à 100 km d'altitude; l'évaporation des gaz légers vers 1000 km d'altitude maintient la composition de l'air, et permet à la densité de diminuer encore dans le rapport d'environ 10^{-4} de 100 à 200 km, domaine dans lequel le libre parcours moyen l est donc généralement très supérieur au calibre a des météores, projectiles ou fragments.

Contrairement à Lindemann et Dobson ⁽¹⁾, il suffit que l/a soit bien supérieur à l'unité, pour qu'une molécule frappant un projectile peu allongé, qui lui communique sa vitesse d'entraînement, ne le frappe généralement pas une seconde fois, et qu'ainsi la résistance provienne de molécules obéissant à la répartition de Maxwell dans l'atmosphère non troublée.

Schweikert ⁽²⁾ s'est déjà servi de cette répartition, mais en généralisant abusivement l'élasticité des chocs, doublant ainsi la résistance de l'avant plat, et annulant éventuellement le frottement latéral. Pour nous rapprocher de la réalité, supposons au contraire que les molécules frappant la surface y sont absorbées, puis émises en demi-répartition de Maxwell avec la vitesse d'entraînement V du projectile.

Pour calculer la résistance totale, il suffit alors d'additionner géométriquement les résistances élémentaires sur chaque portion de surface, pour laquelle des composantes normale F_n et tangentielle F_t proportionnelles à dS ,

⁽⁵⁾ E. HILLE, *Functional Analysis and Semi-Groups*, New-York, 1948, p. 411.

⁽¹⁾ *Pr. Royal Society*, A 102, 1923, p. 411; LINDEMANN, *Astrophysical Journal*, 63, 1927, p. 117.

⁽²⁾ *Zeitschrift angewandte Mathematik und Mechanik*, B 29, II 10, octobre 1949, p. 19.

se calculent en fonction de la densité ρ et de la température T du gaz (ou de sa vitesse quadratique moyenne C), de la température T' de la surface dS , et des composantes normale V_n et tangentielle V_t du projectile.

Pour $V_n = 0$, on retrouve le frottement classique en atmosphère raréfiée; mais suivant le signe de V_n (positif à la compression), F_t augmente ou diminue pour une même V_t . Par contre F_n ne dépend que de V_n .

Outre la pression p d'agitation moléculaire modifiée par la vitesse normale et par la différence de température $T' - T$, F_n se compose d'une résistance visqueuse en V_n , dont le coefficient contient $e^{-\frac{3}{2}(\frac{V_n}{C})^2}$, et d'une résistance de rencontre en V_n^2 , dont le coefficient contient

$$0,5 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varepsilon} e^{-x^2} dx, \quad \text{avec} \quad \varepsilon = +\sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{V_n}{C} \right),$$

C étant la vitesse quadratique moyenne de l'atmosphère.

Pratiquement, cette résistance de rencontre, toujours très faible sera évaluée avec une approximation suffisante en prenant comme coefficient $[1 + (V_n/C)]$ pour $-C \leq V_n \leq C$, 2 pour $V_n \geq C$ (compression à l'avant), 0 pour $V_n \leq -C$ (vide à l'arrière). De même F_t doit se trouver à peu près annulée pour $V_n \leq -C$, multipliée par $[1 + (V_n/C)]$ pour $0 > V_n > -C$, par $[1 + (2V_n/C)]$ pour $V_n > 0$.

Pour $T = T'$, F_n est voisin de $\rho V_n^2 dS$, F_t voisin de $\rho V_n V_t dS$ quand V_n/C est grand comme pour les bolides (V_n supérieur à 10 km/s, C inférieur à 1 km/s); F_n et F_t sont dans le rapport de V_n et V_t , n de sorte qu'à l'avant la force résultante F reste opposée à la vitesse V résultante et proportionnelle à la section droite. La puissance fournie par le météorite contre la résistance est $\rho V^3 dS$; les molécules émises ont l'énergie cinétique $(1/2)\rho V^3 dS$ par seconde; la chaleur produite est $\rho V^3 dS/2$ puisque le choc moléculaire est presque complètement mou (émission à vitesse quadratique C' relativement faible). Contrairement encore à Lindemann et Dobson qui confondent la chaleur totale avec l'émission lumineuse cent fois plus faible, cette chaleur d'environ $10^{12}/2$ ergs ou dix mille calories pour $\rho = 10^{-9}$ g/cm³ vers 100 km d'altitude, $V = 10^7$ cm/sec, suffirait à volatiliser un rapide bolide ferrugineux pesant environ 6 g pour une section droite d'environ un centimètre carré.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur l'application de la notion de fonction caractéristique à l'étude de certains problèmes de mécanique statistique.* Note (*) de M. **ANDRÉ BLANC-LAPIERRE**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur montre comment l'utilisation des propriétés des fonctions caractéristiques permet de retrouver simplement un certain nombre de résultats établis par R. H. Fowler.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

1. *Introduction.* — Le problème fondamental de la mécanique statistique consiste à répartir un certain nombre de particules dans un ensemble d'états distincts, compte tenu de certaines restrictions telles que, par exemple, la condition que l'énergie totale ait une valeur donnée. R. H. Fowler⁽¹⁾ a indiqué une méthode qui, à partir des hypothèses respectives propres aux diverses statistiques, permet de calculer les valeurs moyennes des grandeurs liées à cette distribution. Sa méthode de calcul repose sur des identifications ingénieuses de coefficients dans certains développements en série.

Je me propose de montrer que l'emploi des fonctions caractéristiques, classique en Calcul des Probabilités, conduit directement au résultat de R. H. Fowler. Cela découle de la succession des remarques suivantes.

2. *Problème préliminaire.* — Soient L variables aléatoires a_1, \dots, a_L susceptibles de prendre des valeurs entières 0, 1, 2, ... et $\Phi[u_1, u_2, \dots, u_L]$ leur fonction caractéristique. Quelle est la fonction caractéristique $\Phi[u_1, \dots, u_L; S_1, S_2]$ des a_1, \dots, a_L conditionnellement lorsque l'on impose des liaisons (deux par exemple) telles que :

$$(1) \quad \lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 + \dots + \lambda_L a_L = S_1,$$

$$(2) \quad \mu_1 a_1 + \mu_2 a_2 + \dots + \mu_L a_L = S_2$$

(λ, μ, S nombres entiers certains donnés) ?

La solution, qui s'obtient très naturellement, est la suivante : posons

$$(3) \quad F[u_1, u_2, \dots, u_L] = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \Phi[u_1 + \lambda_1 v + \mu_1 w, \dots, u_L + \lambda_L v + \mu_L w] e^{-i[vS_1 + wS_2]} dv dw.$$

On a alors

$$(4) \quad \Phi[u_1, \dots, u_L; S_1, S_2] = \frac{F[u_1, u_2, \dots, u_L]}{F[0, \dots, 0]}.$$

3. *Transformation de la formule (3).* — Afin de nous rapprocher du formalisme de R. H. Fowler, posons

$$\dots, \quad U_j = e^{iu_j}, \quad \dots, \quad V = e^{iv}, \quad W = e^{iw}$$

(Nous n'utiliserons que des valeurs de U_j, V, W de module au plus égal à 1). Posons⁽²⁾ :

$$(6) \quad \begin{aligned} \Psi[\dots, U_j, \dots, V, W] &= \Phi[\dots, u_j + \lambda_j v + \mu_j w, \dots] \\ &= E\{[U_1 V^{\lambda_1} W^{\mu_1}]^{a_1} [U_2 V^{\lambda_2} W^{\mu_2}]^{a_2} \dots\}, \end{aligned}$$

(où E désigne l'espérance mathématique). On doit alors remplacer (3) par

$$(7) \quad F[u_1, \dots, u_L] = \int_{\gamma_1} \int_{\gamma_1} \frac{\Psi[\dots, U_j, \dots, V, W]}{V^{S_1+1} W^{S_2+1}} dV dW$$

(1) *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (second edition), 1936.

(2) Cela revient à substituer à la fonction caractéristique habituelle une fonction génératrice utilisée dans la théorie des jeux.

(l'intégrale double étant considérée comme le résultat de deux intégrations successives le long de lacets γ_1 et γ_2 entourant l'origine dans les plans complexes V et W).

4. *Calcul des moments.* — Les moments sont liés aux valeurs à l'origine des dérivées de F par rapport aux u_j . Ces dérivées peuvent se calculer en dérivant Φ sous le signe somme dans (3) et en faisant ensuite $u_1 = u_2 = \dots = 0$. Si l'on opère sur (7) on sera conduit à appliquer à Ψ^* des opérations du type $U_j(\partial/\partial U_j)$ puis à faire $U_1 = \dots = U_L = 1$.

5. *Cas où les variables aléatoires a_j sont indépendantes.* — A chacune d'elles on associe une fonction.

$$\Psi_j = E \{ |U_j \wedge \dots \wedge W^{2j}|^{a_j} \};$$

et la fonction Ψ^* est le produit des Ψ_j .

6. *Retour au problème de mécanique statistique.* — a_j représente alors le nombre de particules dans l'état repéré par l'indice j . Pour fixer les idées, l'équation (1) où tous les λ sont pris égaux à 1 pourra signifier que le nombre des particules est égal à S_1 et (2) fixera la valeur de l'énergie totale. Cependant, le problème est plus compliqué que celui traité en 2 :

a. parce qu'il y a une infinité de variables a_j ;

b. parce que la loi de probabilité de l'une des variables a_j (supposée indépendante des autres puisque les liaisons (1) et (2) n'interviennent pas dans $\Phi[u_1, \dots, u_L]$) peut être singulière dans le sens suivant : Prenons le cas de la statistique de Einstein-Bose; elle attribue des poids égaux à toutes les valeurs entières de a_j et cela empêche de normer la probabilité.

Cependant, ces difficultés peuvent être facilement écartées par des passages à la limite simples et les considérations indiquées ici permettent de retrouver les résultats de R. H. Fowler. Elles me paraissent présenter l'intérêt de rattacher un problème de mécanique statistique aux méthodes courantes du Calcul des Probabilités ⁽³⁾.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude mathématique de l'équation de Boltzmann.*

Note de M^{lle} SIMONE MARQUET, présentée par M. Joseph Pérès.

Les résultats de T. Carleman ⁽¹⁾ concernant l'existence et les propriétés des solutions de l'équation réduite sont établies sous des hypothèses générales qui semblent impliquées par la nature physique du problème.

1. Soit r un point de coordonnées (r_1, \dots, r_n) dans E pourvu de la métrique

⁽³⁾ Ce point de vue est celui du livre A. I. KHINCHIN, *Mathematical foundations of statistical Mechanics* (traduit par G. Gamow), Dover Publications, New-York, 1949.

⁽¹⁾ T. CARLEMAN, *Acta Mathematica*, 60, 1933, p. 91-146; R. MARROT, *Journ. Math.*, 25, 1946, p. 93-159.

usuelle $d(rr') = \sqrt{\sum_i (r_i - r'_i)^2}$, t un point de coordonnées (t, \dots, t_m) dans T , compact, pourvu d'une métrique analogue. Considérons les fonctions définies sur $E \times T$ et soumises aux hypothèses I : *a.* à $F(r, t)$ correspond un sous-ensemble e de E , de mesure nulle dans E , et tel que la restriction de $F(r, t)$ à $(E - e) \times T$ soit continue [ensemble associé à $F(r, t)$]; *b.* l'intégrale de Lebesgue

$$I = \int_E F(r, t) dr$$

est telle que, pour tout $\varepsilon > 0$, on peut trouver dans E un voisinage ouvert ω de e , contenant le point à l'infini, tel que :

$$\int_\omega |F(r, t)| dr < \varepsilon.$$

Par des méthodes classiques en analyse, et en utilisant la continuité uniforme d'une fonction continue sur un compact, on démontre :

THÉORÈME A. — Si $F(r, t)$ vérifie les hypothèses I, $I(t)$ est une fonction continue de t .

THÉORÈME B. — Si $F(r, t)$ admet presque partout sur E une dérivée partielle par rapport à t_i et si $F(r, t)$ et $\partial_{t_i} F(r, t)$ vérifient les hypothèses I, la fonction $I(t)$ admet une dérivée partielle et l'on a :

$$\partial_{t_i} \int_E F(r, t) dr = \int_E \partial_{t_i} F(r, t) dr.$$

Soit K_α l'espace des fonctions $F(r, t)$, telles que $F(r, t)|r^\alpha$ vérifie les hypothèses I; $F(r, t) \in K_{a, \dots, b}$, $a < b$, signifiera : $F(r, t) \in K_i$ pour $i \in [a, b]$; ceci est équivalent à $F(r, t) \in K_a$ et $F(r, t) \in K_b$. Nous poserons

$$F(t)_\alpha = \int F(r, t) |r|^\alpha dr \quad F(t)_{a, \dots, b} = \text{ensemble des } F(t)_i$$

Dans la suite $F(r, t)$ sera une fonction *positive* des variables numériques positives r et t . Si $F(r) \in K_{a, \dots, (\chi-1)}$. On peut trouver une infinité de décompositions

$$F(r) \leq c/(1+r)^\chi + g(r), \quad g(r) \geq 0, \quad g(r) \in K_{a, \dots, (\chi-1)}$$

ayant la propriété, que $g(r)$ peut être choisie telle que $\|g\|_i$ ainsi que $\|g\|_i/c$ soient arbitrairement petits ($i \in [a, \chi-1]$).

2. On veut étudier les solutions $\in K_{2, \dots, (\chi-1)}$, ($\chi > 6$) de l'équation réduite de Boltzmann ⁽²⁾

$$\partial_t F(r, t) + F(r, t) L(F/rt) = J(F/rt);$$

$$L(F/rt) = \int_0^\infty r_1^2 F(r_1, t) P(r, r_1) dr_1, \quad P(r, r_1) = P(r_1, r) = 2r + \frac{2}{3} \frac{r_1^2}{r} \quad \text{si } r_1 \leq r;$$

$$J(F, F/rt) = 4 \int_0^\infty \int_0^\infty F(u, t) F(v, t) (uv/r) K(u, v, r) du dv, \quad J(F/rt) = J(F, F/rt);$$

$$K(u, v, r) = 0 \quad \text{si } u^2 + v^2 \leq r^2, \quad K = \min(u, v, r, r_1 = \sqrt{u^2 + v^2 - r^2}) \quad \text{si } u^2 + v^2 > r^2.$$

⁽²⁾ On pose en outre que $F(r, t)$ reste non bornée aux points r_0 où $F(r, 0)$ n'est pas bornée.

Par une méthode semblable à celle de T. Carleman on peut généraliser son lemme II, fondamental pour démontrer l'existence et l'unicité de la solution.

LEMME. — Si $F(r)$ et $F'(r) \in K_{0, \dots, \chi-1}$, quels que soient $g(r)$, $g'(r) \in K_{0, \dots, \chi-1}$, c, c' , tous positifs tels que $F(r) \leq c/(1+r)^\chi + g(r)$, $F'(r) \leq c'/(1+r)^\chi + g'(r)$, on a

$$J(FF'/rt) \leq 4 \|F\|_2 c' (1+\varepsilon)' [(\chi-2)(1+r)^{\chi-1}] \\ + 4 \|F'\|_2 c (1+\varepsilon) [(\chi-2)(1+r)^{\chi-1}] + L(c, g, c', g', \chi) (1+r)^\chi.$$

Ici $L(c, g, c', g', \chi)$ est une fonctionnelle bilinéaire de $c/(1+r)^\chi + g(r)$, $c'/(1+r)^\chi + g'(r)$.

$$\varepsilon = \varepsilon(c, g, \chi) = [(\chi-2)C_1(g, \chi)]/c + [(\sqrt{2})^{\chi-1}(\chi-2)C_0(g, \chi)]/c, \quad \varepsilon' = \varepsilon(c', g', \chi);$$

enfin $C_i(g, \chi)$ ($i \in [0, \chi-1]$) est déterminé par l'égalité

$$\int_r^\infty g(u) u^i du < C_i(g, \chi)/(1+r)^{\chi-i-1}$$

dont on justifie facilement l'existence pour $g(r) \in K_{0, \dots, \chi-1}$.

En bornant $F(r_1, t)r_1^2 P(r, r_1)$ et $F(u, t)F(v, t)uv/r K(u, v, r)$ sur l'espace d'intégration, on montre que pour $F(r, t) \in K_{1, \dots, \chi-1}$, $L(F/rt)$, $J(F/rt)$ sont des fonctions continues de (r, t) pour r et t bornés [si $F(r, t) \in K_{2, \dots, \chi-1}$ ceci peut être faux pour $J(F/ot)$] et que

$$\|F\|_2(r), \quad \|F\|_2 \leq L(F/rt) \leq \|F\|_2(r) + 2\|F\|_2; \quad 0 \leq J(F/rt) \leq \frac{C_F(t)}{r^2(1+r)^{\chi-3}}.$$

On peut alors démontrer l'existence des intégrales premières

$$A = \int_0^\infty F(r, t) r^2 dr, \quad B = \int_0^\infty F(r, t) r^4 dr$$

et par des majorations successives de $J(F/rt)$ et $\omega(r, t) = \int_0^r F(u, t) u^2 du$ que :

si $F(r, t) \in K_{2, \dots, \chi-1}$ et $F(r, 0) \in K_{a, \dots, \chi-1}$, ($a < 1$), on a $F(r, t) \in K_{a, \dots, \chi-1}$. Par suite l'ensemble associé à $F(r, t) \in K_{2, \dots, \chi-1}$ est identique à l'ensemble associé à $F(r, 0)$.

On peut ensuite généraliser le mémoire de T. Carleman ⁽¹⁾ en se limitant aux solutions $\in K_{2, \dots, \chi-1}$ telles que $F(r, 0) \in K_{0, \dots, \chi-1}$ ⁽²⁾. On montre qu'il existe une *solution unique* de l'équation réduite, que l'on peut obtenir comme limite d'une suite $F_n(r, t)$ déterminée par

$$\partial_t F_n(r, t) + F_n(r, t) \left[2Ar + L(F_{n-1}/rt) - 2r \int_0^\infty F_{n-1}(rt) r^2 dr \right] = J(F_{n-1}/rt),$$

$$F_n(r, 0) = F(r, 0), \quad F_0(r, t) \leq F(r, 0) e^{\gamma t},$$

la construction se fait sur des intervalles de t bornés, mais peut être prolongée

indéfiniment grâce à l'existence d'une majorante $c/(1+r)^2 + g(r)$ déterminée à partir de $F(r, 0)$.

Le théorème d'unicité se présente comme un cas particulier d'un théorème de continuité par rapport à la donnée initiale $F(r, 0)$.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Distributions quantiques dans l'espace différentiel pour les fonctions d'ondes dépendant du spin.* Note de MM. **NORBERT WIENER** et **ARMAND SIEGEL**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un Mémoire récent ⁽¹⁾ qui présentait la nouvelle méthode de *distributions quantiques dans l'espace différentiel*, nous n'avons qu'esquissé l'application de cette méthode aux fonctions d'ondes dépendant du spin. La présente Note se propose de combler cette lacune.

Par *algorithme fondamental* de notre méthode, nous entendons le procédé mathématique associant à un point de l'espace différentiel, une valeur d'un opérateur observable d'un système quantique. Dans WS, nous avons présenté deux formes de l'algorithme fondamental : la forme *dichotomique* (§ IV) et la forme *polychotomique* (§ V). Par théorème fondamental de la méthode, nous entendons le théorème que la probabilité d'un ensemble de valeurs d'un opérateur observable, que l'on calcule dans l'espace différentiel, en se servant des résultats de l'algorithme fondamental, est égale à celle que l'on obtient dans la Mécanique quantique ordinaire en se servant du postulat de Born. Le théorème fondamental dans le cas dichotomique est essentiellement l'équation (24) de WS; dans le cas polychotomique, il est donné par l'équation (38).

Soit $\alpha(R, \sigma)$ maintenant la fonction d'onde, R étant une variable continue et σ une variable de spin. (Si l'on a plus d'une variable continue — ou discrète — on peut généraliser facilement les méthodes que nous décrivons.) Dans la théorie de Pauli, il y a deux valeurs (1, 2) pour σ ; dans la théorie de Dirac, il y en a quatre (1, 2, 3, 4).

Pour transformer la fonction d'onde en celle de l'espace différentiel, il faut avoir un ensemble de fonctions aléatoires de Wiener $X(\alpha; R, \sigma)$, (ou fonctions wieneriennes du mouvement brownien, dépendant des variables « temporelles » R, σ) α étant le paramètre de l'espace différentiel. La propriété essentielle de $X(\alpha; R, \sigma)$ est qu'elle est une fonction aléatoire de Wiener par rapport à n'importe laquelle des deux variables R, σ , si l'autre variable est maintenue fixe.

Soit $\xi(\alpha; R, \sigma) = X(\alpha; R, \sigma) - X(\alpha; R, \sigma - 1)$ l'accroissement du mouvement brownien par rapport à la variable σ [nous définissons $X(\alpha; R, 0) = 0$].

⁽¹⁾ *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 1551. Ce Mémoire sera dans la suite désigné par l'abréviation WS.

Nous posons

$$(1) \quad \psi(\alpha) = \sum_{\sigma} \int d\tilde{\xi}(\alpha; R, \sigma) a(R, \sigma).$$

Supposons que l'ensemble entier de valeurs de R est découpé en n sous-ensembles mesurables S_1, S_2, \dots, S_n . Posons, pour $m = 1, 2, \dots, n$:

$$(2) \quad b_{m\sigma} = \left(\int_{(S_m)} |a(R, \sigma)|^2 dR \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$(3) \quad \tilde{\xi}_{m\sigma} = \frac{1}{b_{m\sigma}} \int_{(S_m)} d\tilde{\xi}(\alpha; R, \sigma) a(R, \sigma),$$

Donc

$$(4) \quad \psi(\alpha) = \sum_{m, \sigma} b_{m\sigma} \tilde{\xi}_{m\sigma}(\alpha).$$

Cette somme est précisément de la même forme que l'équation (41) de WS, sauf que le couple (m, σ) remplace i comme indice de sommation. L'équation (41) était liée dans WS avec l'algorithme polychotomique, mais il est d'une généralité suffisante pour les deux formes de l'algorithme. Si l'on regarde (m, σ) comme une variable unique, le cas présent peut être assimilé complètement au cas général de WS. Pour effectuer l'algorithme dichotomique, on divise la somme en deux parties distinctes, chacune étant une somme sur un certain sous-ensemble des valeurs de (m, σ) ; les grandeurs absolues de ces deux sommes partielles sont comparées, et selon celle qui est la plus grande, on détermine que les valeurs de $R(\alpha)$ et de $\sigma(\alpha)$ appartiennent aux sous-ensembles de ces variables qui sont les bases des sommes partielles correspondantes. Ce procédé est répété, comme dans WS (§ IV) assez de fois pour obtenir la précision désirée dans la définition de $R(\alpha)$ et de $\sigma(\alpha)$. Pour effectuer l'algorithme polychotomique, on détermine le plus petit des $|\tilde{\xi}_{m\sigma}/b_{m\sigma}|$; si ce minimum se rencontre pour les valeurs $\hat{m}, \hat{\sigma}$ de m, σ , on a $R(\alpha) \in S_{\hat{m}}, \sigma(\alpha) = \hat{\sigma}$.

Dans tous les cas, la forme appropriée du théorème fondamental, donnée dans WS, donne l'assurance que la mesure du sous ensemble de l'espace différentiel pour laquelle R est situé dans une S_m quelconque, et σ en même temps dans un ensemble donné quelconque de σ , est la somme $\sum |b_{m\sigma}|^2$ étendue sur les valeurs correspondantes de (m, σ) et elle est donc égale à la probabilité que donne la Mécanique quantique ordinaire.

On peut construire la fonction aléatoire $X(\alpha; R, \sigma)$ comme suit. Soit $x_1(\alpha_1, R)$ et $x_2(\alpha_2, \sigma)$ des fonctions aléatoires de Wiener des variables uniques R, σ respectivement. Puis le produit $x_1(\alpha_1, R) x_2(\alpha_2, \sigma)$ est une fonction aléatoire de Wiener des deux variables R, σ , dont l'espace différentiel est donné par les deux variables indépendantes α_1, α_2 . Si l'on représente les points (α_1, α_2)

avec conservation de mesure sur l'intervalle (0, 1) de la seule variable α on a la fonction aléatoire cherchée.

$$(5) \quad X(\alpha; R, \sigma) = x_1(\alpha_1, R) x_2(\alpha_2, \sigma).$$

L'espace différentiel à deux dimensions peut servir aussi sans cette transformation. Dans ce cas, α dans les équations (1) à (4) est interprété comme un vecteur de composantes α_1, α_2 .

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Introduction à une théorie électro-neutrinienne du photon*. Note (*) de M. **BERNARD JOUVET**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est montré sur un exemple que le photon est l'interprétation en terme de corpuscule élémentaire de l'interaction entre électrons par l'intermédiaire des champs d'électrons et de neutrinos.

L'explication de la structure des corpuscules « élémentaires », a fait l'objet de nombreux travaux, qui cependant n'ont pas apporté de solution satisfaisante. Le corpuscule qu'on peut supposer complexe, et qui est le plus intéressant à étudier est le photon, car il est le mieux connu. La théorie du photon de M. de Broglie⁽¹⁾ conduit à considérer le photon comme une paire de neutrinos; d'autre part la théorie quantique des champs et son explication de l'effet Lamb montre que le photon est susceptible d'avoir aussi l'apparence d'une paire d'électron-positron virtuels. Nous sommes donc amené à concevoir le photon virtuel comme étant tantôt dans l'état d'une paire d'électron-positron virtuels, et tantôt dans l'état d'une paire de neutrino-antineutrino virtuels, suivant le schéma :

(1)



Partons du lagrangien :

$$L = \bar{\psi}(\vec{\gamma} \cdot \vec{\partial} + m)\psi + \bar{\varphi}(\vec{\gamma} \cdot \vec{\partial})\varphi + g(\bar{\psi}\gamma_{\mu}\psi)(\bar{\varphi}\gamma_{\mu}\varphi);$$

φ et ψ sont les champs, de neutrino de masse nulle, et d'électron; g , constante de couplage du type Fermi; L est invariant pour les changements de jauge ($\psi \rightarrow \psi e^{i\alpha}$, $\varphi \rightarrow \varphi e^{i\beta}$, α et β étant constants), ce qui implique la conservation des probabilités :

$$J_{\mu} = i\psi\gamma_{\mu}\psi, \quad j_{\mu} = i\varphi\gamma_{\mu}\varphi; \quad \partial_{\mu}J_{\mu} = \partial_{\mu}j_{\mu} = 0.$$

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) L. DE BROGLIE, *Une nouvelle conception de la lumière*, Hermann, 1934; L. DE BROGLIE et M^{me} TONNELAT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1329.

Le premier terme de la matrice S contribuant à la diffusion de deux électrons est

$$(2) \quad \text{Diagram: a horizontal line with a dashed loop in the middle, representing a photon exchange between two electrons.}$$

Le calcul de la boucle fermée fait intervenir la régularisation et l'invariance de jauge, et pour une boucle constituée par des lignes de corpuscules de masse m ou de masse nulle, les noyaux correspondants sont, dans l'espace des impulsions

$$K'_{m_i \mu\nu}(k) = -\frac{g^2}{(2\pi)^2} k_{\mu\nu} A_{m_i}; \quad k_{\mu\nu} \equiv k^2 \delta_{\mu\nu} - k_\mu k_\nu$$

$$A_m = \frac{i}{3(2\pi)^2} \left\{ \text{Log} \frac{m^2}{M_m^2} + R(k^2, m^2) \right\}; \quad A_0 \equiv \frac{i}{3(2\pi)^2} \left\{ \text{Log} \left| \frac{k^2}{M_0^2} \right| - i\pi \begin{matrix} 0 & \text{si } k^2 \geq 0 \\ 1 & \text{si } k^2 < 0 \end{matrix} \right\}$$

M_m et M_0 sont des masses indéterminées introduites par la régularisation. Prenons alors la somme des contributions à la diffusion représentées par les schémas :

$$(3) \quad \text{Diagram: a series of diagrams representing a sum of terms. It starts with a loop diagram, followed by a chain of two loops, then an ellipsis, then a chain of three loops, then another ellipsis, and finally a chain of four loops. Each diagram is preceded by a plus sign (+).}$$

Elle donne pour noyau total :

$$\bar{K}'_{\mu\nu}(k) \equiv -\frac{g^2}{(2\pi)^2} \frac{A_0 k_{\mu\nu}}{1 + A_0 A_m (k^2)^2 \left(\frac{g}{2\pi} \right)^2} \simeq -\frac{g^2}{(2\pi)^2} \frac{A_0 k^2 \delta_{\mu\nu}}{1 + A_0 A_m (k^2)^2 \left(\frac{g}{2\pi} \right)^2}$$

(le terme en $k_\mu k_\nu$ donne toujours zéro). $\bar{K}'_{\mu\nu}$ satisfait en fait à :

$$\bar{K}'_{\mu\nu} = -\left(\frac{g}{2\pi} \right)^2 A_0 k_{\mu\nu} \left(\frac{g}{2\pi} \right)^2 (A_0 k_{\mu\sigma}) (A_m k_{\sigma\lambda}) \bar{K}'_{\lambda\nu}$$

et la série que nous avons sommée n'est autre que le développement de Born du noyau $\bar{K}'_{\mu\nu}$.

Lorsque A_0 tend vers infini :

$$\bar{K}'_{\mu\nu}(k) \rightarrow -\frac{\delta_{\mu\nu}}{k^2 A_m} = -\left(\frac{i}{3(2\pi)^2} \text{Log} \frac{m^2}{M_m^2} \right)^{-1} \frac{\delta_{\mu\nu}}{k^2 \left(1 + \frac{R(k^2, m^2)}{\text{Log} \left(\frac{m^2}{M_m^2} \right)} \right)}$$

et si M_m est tel que :

$$-\left(\frac{i}{3(2\pi)^2} \text{Log} \frac{m^2}{M_m^2} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{\pi i} \frac{e^2}{4\pi} \right) = \frac{1}{i\pi \cdot 137},$$

alors $\bar{K}'_{\mu\nu}(k) \equiv [e^2/i(2\pi)^2] D'_{(1)\mu\nu}$, où $D'_{(1)}$ est le noyau renormalisé correspondant à la propagation d'un photon, modifiée par le premier terme de polarisation du vide :

$$D'_{(1)\mu\nu} = D^c \delta_{\mu\nu} + D^c \delta_{\mu\lambda} \Pi'_{(1)\lambda\sigma} D'_{(1)\sigma\nu}$$

$$\Pi'_{(1)\lambda\sigma} = \frac{e^2}{i(2\pi)^2} \frac{i}{3(2\pi)^2} k_{\lambda\sigma} R(k^2, m^2); \quad D^c = \frac{1}{k^2}$$

Ce noyau est représenté en théorie de Maxwell par la somme des graphiques :

$$(4) \quad \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \dots + \text{diagram 3} + \dots$$

L'hypothèse que $A_0 \rightarrow \infty$, est satisfaite si $M_0 \rightarrow 0$ ou ∞ ; il nous paraît naturel d'associer une masse critique $M_0 = 0$ ou ∞ , à la masse expérimentale qui a aussi des propriétés limites, soit $m = 0$.

Cet exemple très restreint nous montre la possibilité de « construire » le photon à partir des champs de neutrino et d'électrons. La constante de couplage g entre ces champs disparaît du résultat, et c'est la constante de régularisation qui introduit la charge électrique. La nullité de la masse du photon résulte de l'invariance de jauge. L'exemple étudié ici se généralise et nous avons pu démontrer l'identité de cet électromagnétisme avec celui de Maxwell-Dirac, et qu'il n'y a pas d'interaction effective entre neutrinos et électrons, et entre neutrinos. L'extension de cette méthode pour la construction des bosons « élémentaires » est à l'étude.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution en $n^{\text{ième}}$ approximation des problèmes de diffusion multiple.* Note (*) de M. **ROBERT MERTENS**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ nous avons trouvé que l'intégration de l'équation intégrodifférentielle, décrivant le phénomène de la diffusion multiple, se ramène en $n^{\text{ième}}$ approximation à l'étude du système d'équations différentielles

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} i \frac{dI_i^\pm}{d\nu} \pm (2i+1) \frac{dI_i^\pm}{d\nu} + (i+1) \frac{dI_{i+1}^\pm}{d\nu} + 2(2i+1) I_i \\ = (2i+1) \sum_{k=i}^{n-1} (2k+1) p_k \mathcal{R}_{ki}^\pm \left\{ \sum_{r=0}^{k_*} (2r+1) \mathcal{R}_{kr}^- I_r^- + \sum_{r=0}^k (2r+1) \mathcal{R}_{kr}^+ I_r^+ \right\} \\ + \frac{\mathcal{Q}_0}{2\pi} (2i+1) e^{-\nu} \sum_{k=i}^{n-1} (2k+1) p_k \mathcal{R}_{ki} \\ | i = 0, 1, \dots, (n-1) | \end{aligned} \right.$$

avec les conditions aux limites $I_i^+(0) = 0$, $I_i^-(\nu_l) = 0$.

Afin d'intégrer ce système, posons dans le système homogène qui lui est associé,

$$(2) \quad I_i^\pm(\nu) = g_i^\pm e^{-k\nu} \quad (g_i^\pm \text{ et } k = \text{constantes}).$$

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1753. On trouvera dans cette Note la signification des symboles utilisés ici

Nous avons pu démontrer de façon générale, que l'équation caractéristique (qui est du degré $2n$) admet une racine double zéro et $(2n-2)$ paires de racines égales mais de signes opposés. L'intégrale générale du système homogène devient alors

$$(3) \quad I_i^\pm(\nu) = \sum_{\alpha=n-1}^{n-1} A_{0\alpha}^\pm \rho_{i\alpha}^\pm e^{-k_\alpha \nu} + B_i^\pm \nu + C_i^\pm$$

où les coefficients $\rho_{i\alpha}^\pm$ sont les solutions du système

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} & -ik_\alpha \rho_{i-1,\alpha} + (2i+1)(-1)^{i-1} k_\alpha + (2) \rho_{i,\alpha} - (i+1) k_\alpha \rho_{i+1,\alpha} \\ & = (2i+1) \sum_{k=i}^{n-1} (2k+1) p_k \rho_{ki}^\pm \left\{ \sum_{r=0}^k (2r+1) \rho_{kr}^\pm [\rho_{i\alpha}^\pm + (-1)^{k+r} \rho_{i\alpha}^\mp] \right\}, \\ & \rho_{0,\alpha}^\pm = 1, \rho_{n,\alpha}^\pm = 0; \end{aligned} \right.$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} & A_{0\alpha}^\pm = \text{constantes arbitraires} \quad | \alpha = -(n-1), \dots, -1, +1, \dots, n-1 |, \\ & B_i^+ = B_i^- = \delta_{i0} \times \text{constante arbitraire}, \\ & C_0^- = C_0^+ + \frac{B_0^+}{1-p_1} \quad (C_0^+ = \text{constante arbitraire}), \\ & C_1^+ = C_1^- = -\frac{B_0^+}{6(1-p_1)}, \quad C_i^\pm = 0 \quad (i > 1). \end{aligned} \right.$$

Une solution particulière du système différentiel complet s'obtient en substituant dans (1), $I_i^\pm = (Q_0/2\pi) u_i^\pm e^{-\nu}$; les coefficients constants u_i^\pm sont alors la solution d'un système de $2n$ équations linéaires à $2n$ inconnues.

Les $2n$ constantes arbitraires ($A_{0\alpha}^\pm$, B_0^\pm , C_0^\pm) sont complètement déterminées par les conditions aux limites.

La solution de l'équation intégrodifférentielle en $n^{\text{ième}}$ approximation devient finalement

$$(6) \quad I_\pm(\nu, \mu) = \sum_{i=0}^{n-1} (2i+1) \left\{ A_{0\alpha}^\pm \rho_{i\alpha}^\pm e^{-k_\alpha \nu} + B_i^\pm \nu + C_i^\pm + \frac{Q_0}{2\pi} u_i^\pm e^{-\nu} \right\} P_i(2\mu \mp 1).$$

Cette solution peut être améliorée par itération, en introduisant (6) dans le second membre de la solution formelle de l'équation intégrodifférentielle,

$$(7) \quad I(\nu, +\mu) = e^{-\frac{\nu}{\mu}} \int_0^\nu \mathcal{J}(\nu, \mu) e^{\frac{\nu}{\mu}} \frac{d\nu}{\mu}, \quad I(\nu, -\mu) = e^{\frac{\nu}{\mu}} \int_\nu^{\nu_l} \mathcal{J}(\nu, -\mu) e^{-\frac{\nu}{\mu}} \frac{d\nu}{\mu}$$

($\mu > 0$),

où

$$(8) \quad \mathcal{J}(\nu, \mu) = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{n-1} (2k+1) p_k P_k(\mu) \int_{-1}^1 I(\nu, \mu') P_k(\mu') d\mu' + Q_0 p(\mu) e^{-\nu}.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les principes variationnels en Mécanique quantique.*

Note de M. **GUY RIDEAU**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode de détermination des principes variationnels de la théorie des collisions d'où résulte l'existence d'un nombre indéfini de tels principes. La même méthode permet par contre de conclure à un principe unique indépendant des normes des fonctions d'essai.

Jusqu'à ce jour divers principes variationnels ont été proposés pour la résolution approchée des équations de collision en Mécanique quantique ⁽¹⁾. On a pu montrer par ailleurs ⁽²⁾ que ces principes pouvaient être déduits d'une même formule générale convenablement adaptée à chaque cas. Cette formule générale s'établissait en partant des deux équations

$$L\Psi = \varphi_1, \quad L^*\Phi = \varphi_2$$

et on obtenait alors le résultat

$$(1) \quad \int \Psi \varphi_2^* dr = V. S. \left\{ \int \Phi^* \varphi_1 dr - \int \Phi^* L \Psi dr + \int \Psi^* \varphi_2 dr \right\}$$

où le signe V. S. signifie valeur stationnaire :

Pour simplifier l'écriture nous noterons respectivement a, b, c les trois premiers termes du second membre de (1) qui s'écrit ainsi $a - b + c$, se réduisant à a quand $a = b = c$, donc quand on utilise des solutions exactes. Cette circonstance nous conduit à poser comme suit le problème de la recherche systématique des principes variationnels.

Chercher une fonction $F(a, b, c)$ prenant la valeur a quand $a = b = c$ et telle que la variation première de F soit nulle quand a, b, c sont variés au tour d'une valeur commune. Les variations de a, b, c ne sont pas indépendantes, mais vérifient $\delta a - \delta b + \delta c = 0$, qui résulte de (1).

Nous supposons F analytique. Alors de $F(a, a, a) = a$, nous tirons, en dérivant par rapport à a ,

$$(2) \quad \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c} = 1.$$

Maintenant, en exprimant la condition de stationnarité imposée à F et en utilisant $\delta b = \delta a + \delta c$, il vient

$$\left(\frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} \right) \delta a + \left(\frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c} \right) \delta c = 0.$$

(1) Cf. KOHN, *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 1763; SCHWINGER et LIPPMANN, *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 469; BLATT et JACKSON, *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 21; GOLDBERGER, *Phys. Rev.*, **84**, 1951, p. 969, on trouvera dans ces articles des références complètes.

(2) KAHAN et RIDEAU, *J. Phys.*, **13**, 1952, p. 326; KAHAN et RIDEAU, *Mémorial des Sciences physiques* (sous-presses); ROUSSOPOULOS, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1858.

Les variations de a et c étant indépendantes, il en résulte

$$\frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c} = 0,$$

soit en revenant à (2),

$$(3) \quad \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} = - \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} = \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c} = 1.$$

Nous avons supposé $F(a, b, c)$ analytique. Il existe donc au moins une valeur commune à a, b, c , soit a_0 autour de laquelle F est développable en série sous la forme

$$\begin{aligned} F(a, b, c) = & a_0 + (a - a_0)a_1 + (b - a_0)a_2 + (c - a_0)a_3 \\ & + \frac{1}{2} \left[(a - a_0)^2 b_1 + (b - a_0)^2 b_2 + (c - a_0)^2 b_3 + 2(a - a_0)(b - a_0)b_{12} \right. \\ & \quad \left. + 2(b - a_0)(c - a_0)b_{23} + 2(c - a_0)(a - a_0)b_{31} \right] \\ & + \frac{1}{6} \left[(a - a_0)^3 c_1 + (b - a_0)^3 c_2 + (c - a_0)^3 c_3 \right. \\ & \quad + 3(a - a_0)^2(b - a_0)c_{112} + 3(b - a_0)^2(c - a_0)c_{223} \\ & \quad + 3(c - a_0)^2(a - a_0)c_{331} + 3(a - a_0)^2(c - a_0)c_{113} \\ & \quad + 3(b - a_0)^2(a - a_0)c_{221} + 3(c - a_0)^2(b - a_0)c_{332} \\ & \quad \left. + 6(a - a_0)(b - a_0)(c - a_0)c_{123} \right] + \dots \end{aligned}$$

Si maintenant nous portons dans (3) les développements résultants pour les dérivées premières prises au point (a, a, a) , nous obtiendrons un premier membre sous forme d'une série de puissances de $(a - a_0)$. Le second membre étant égal à l'unité, seul le terme constant du développement est différent de zéro; l'annulation des autres termes donne alors des relations entre les coefficients du développement de F , les premières étant

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 + a_3 &= 1, \\ b_1 + b_{12} + b_{31} &= 0, \quad b_2 + b_{12} + b_{23} = 0, \quad b_3 + b_{23} + b_{31} = 0, \\ 2c_{113} + c_1 + c_{331} + c_{221} + 2c_{112} + 2c_{123} &= 0, \quad c_2 + c_{112} + c_{332} + 2c_{223} + 2c_{221} + 2c_{123} = 0 \\ c_3 + c_{223} + c_{113} + 2c_{331} + 2c_{332} + 2c_{123} &= 0. \end{aligned}$$

La condition $F(a, a, a) = a$ n'entraîne aucune relation supplémentaire car les équations (3) contiennent (2) d'où résulte que $F(a, a, a)$ est égal à a plus une constante qui doit être nulle d'après l'écriture même du développement de F .

En conclusion, nous avons trois relations entre les six coefficients b , trois relations entre les dix coefficients c , etc. Le développement de F dépend donc d'un nombre aussi grand que l'on veut de paramètres arbitraires, ce qui démontre suffisamment la non-unicité des principes variationnels possibles pour le calcul d'une même quantité.

La situation est tout autre si nous voulons obtenir un principe variationnel indépendant des normes des fonctions d'essai. Nous noterons d'abord que si cette norme est multipliée par l pour la fonction d'essai Φ et par l' pour la fonction d'essai Ψ , a est multiplié par l , b par ll' , c par l' . L'indépendance vis-à-vis des normes exige alors que, quelles que soient les valeurs de l et l' , on ait

$$F(la, ll'b, l'c) = F(a, b, c)$$

Il suffit alors de prendre $l = l/a$, $l' = l/c$, pour trouver que F doit être une fonction de ac/b . Toujours sous l'hypothèse que F est analytique, on peut écrire un développement en série; dès lors l'utilisation de la condition (3) et l'exigence que $F(a, a, a) = a$ donnent comme seule solution le principe à dénominateur employé par Schwinger⁽³⁾.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la détermination des solutions de l'équation d'ondes du corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec un potentiel pseudoscalaire radial.*

Note de M. GÉRARD PETIAU, présentée par M. Louis de Broglie.

Nouvelle détermination des solutions de l'équation d'ondes du corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec un potentiel pseudoscalaire radial. Solution complète dans le cas du potentiel pseudoscalaire $U(r) = Cr$.

Nous avons montré dans des publications antérieures⁽⁴⁾ comment l'on pouvait réaliser la séparation des variables r , θ , φ dans l'équation d'ondes du corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec un potentiel pseudoscalaire radial et dans certains cas résoudre cette équation. Nous nous proposons ici dans le cas où le potentiel d'interaction est uniquement pseudoscalaire de retrouver plus simplement nos résultats précédents et de déterminer complètement les fonctions d'ondes dans le cas où le potentiel pseudoscalaire est de la forme $U(r) = Cr$. Nous montrons dans ce cas l'existence d'un spectre d'énergie discontinu.

Nous représentons le corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec le potentiel pseudoscalaire $U(x, y, z)$ par les solutions de l'équation d'ondes

$$(1) \quad \left[\frac{W}{c} + (\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha}) + m_0 c \alpha_4 + g U(x, y, z) \alpha_5 \right] \psi_j = 0;$$

$$\mathbf{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}; \quad \boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\sigma} \rho_1; \quad \alpha_4 = \rho_3; \quad \alpha_5 = \rho_2; \quad j = 1, 2, 3, 4.$$

Posant $\psi_1, \psi_2 = \varphi_i^{(1)}$; $\psi_3, \psi_4 = \varphi_i^{(2)}$, ($i = 1, 2$), le système (1) s'écrit

$$\left[\frac{W}{c} + m_0 c \right] \varphi_i^{(1)} + [(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - igU] \varphi_i^{(2)} = 0; \quad \left[\frac{W}{c} - m_0 c \right] \varphi_i^{(2)} + [(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + igU] \varphi_i^{(1)} = 0.$$

⁽³⁾ *Conférences inédites*, 1947; Cf. aussi KAHAN et RIDEAU.

⁽⁴⁾ *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 810; **14**, 1953, p. 648.

Ce système est équivalent aux équations

$$(2) \quad \varphi_i^{(1)} = - \left[\frac{W}{c} + m_0 c \right]^{-1} [(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - i g \mathbf{U}] \varphi_i^{(2)},$$

$$(3) \quad \left\{ \Delta + \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{W^2}{c^2} - m_0^2 c^2 \right] - \frac{g^2}{\hbar^2} U^2 + \frac{g}{\hbar} [\boldsymbol{\sigma} \cdot \text{grad } U] \right\} \varphi_i^{(2)} = 0.$$

Si nous posons $U = U(r)$, $(1/\hbar^2)[(W^2/c^2) - m_0^2 c^2] = K^2$, $(g/\hbar) = \beta$, l'équation (3) déterminant les $\varphi_i^{(2)}$ s'écrit

$$\left\{ \Delta + K^2 - \beta^2 U^2 + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) \left(\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{x}}{r} \right) \right\} \varphi_i^{(2)} = 0.$$

Passant en coordonnées sphériques r , θ , φ , on voit facilement que l'on réalise la séparation des variables en posant

$$\psi_3 = \varphi_1^{(2)} = - \left[\frac{l+m+1}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi) F(r) + \left[\frac{l-m+1}{2l+3} \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_{l+1}^m G(r),$$

$$\psi_4 = \varphi_2^{(2)} = \left[\frac{l-m}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_l^{m+1} F(r) + \left[\frac{l+m+2}{2l+3} \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_{l+1}^{m+1} G(r).$$

Les $\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi)$ sont des fonctions sphériques normées à l'unité. Les fonctions radiales $F(r)$ et $G(r)$ sont déterminées par le système

$$F'' + \frac{2}{r} F' + \left[K^2 - \beta^2 U^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] F - \beta \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) G = 0.$$

$$G'' + \frac{2}{r} G' + \left[K^2 - \beta^2 U^2 - \frac{(l+1)(l+2)}{r^2} \right] G - \beta \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) F = 0.$$

Les fonctions d'ondes ψ_1 et ψ_2 se déduisent de ψ_3 et ψ_4 par les relations (2).

On retrouve facilement sur ce système nos résultats antérieurs relatifs au potentiel $U = C/r$.

Nous allons maintenant considérer le cas où $U(r) = Cr$. Nous écrivons alors $\beta U(r) = \beta Cr = \lambda r$, $l+1 = j$. Posant

$$F = \frac{1}{r} e^{-\frac{|\lambda|}{2} r^2} f(r), \quad G = \frac{1}{r} e^{-\frac{|\lambda|}{2} r^2} g(r), \quad \rho = \sqrt{|\lambda|} r, \quad \frac{K^2}{|\lambda|} - 1 = \mu,$$

les fonctions $f(\rho)$ et $g(\rho)$ sont solutions du système

$$f'' - 2\rho f' + \left[\mu - \frac{j(j-1)}{\rho^2} \right] f \mp g = 0,$$

$$g'' - 2\rho g' + \left[\mu - \frac{j(j+1)}{\rho^2} \right] g \mp f = 0,$$

le signe $-$ correspondant à $\lambda > 0$, le signe $+$ à $\lambda < 0$.

Ces équations admettent pour solutions les développements

$$f(\rho) = \rho^j \sum_{s=0,1,\dots} a_s \rho^s; \quad g(\rho) = \rho^{j+1} \sum_{s=0,1,\dots} b_s \rho^s,$$

les coefficients a_s et b_s étant déterminés par les relations de récurrence

$$\begin{aligned}(s+2)(2j+s+1)a_{s+2} + [\mu - 2(j+s)]a_s - b_{s-1} &= 0, \\ (s+1)(2j+s+2)b_{s+1} + [\mu - 2(j+s)]b_{s-1} - a_s &= 0.\end{aligned}$$

Ces développements se réduisent à des polynômes lorsque la relation $\mu - 2(j+n) = -1$ (n entier), est satisfaite. On en déduit la condition de quantification de l'énergie

$$\frac{W^2}{c^2} = m_0^2 c^2 + 2 |gC| \hbar(j+n).$$

Quelque soit le signe de gC on obtient donc un spectre discontinu d'états d'énergie pour le corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec le potentiel pseudoscalaire $U = Cr$.

ÉLECTRICITÉ. — Mesure précise de constantes diélectriques complexes de liquides par résonance de tension. Note (*) de M. **CLAUDE ABRILL**, transmise par M. Eugène Darmais.

Par sa simplicité de principe et de réalisation, le circuit oscillant à résonance de tension se prête à des mesures précises dans une grande gamme de fréquence. Dans la réalisation décrite, on utilise systématiquement les ressources offertes par une cellule cylindrique à électrode mobile, la linéarisation des formules et une discussion du rôle des impédances des connexions.

Le circuit oscillant (schéma de principe, *fig. 1*) est monté en circuit bouchon, en série avec une grande impédance Z , aux bornes d'un générateur de tension V . C comprend la cellule et l'étalon; la mesure de la constante diélectrique, par substitution, est basée sur la propriété bien connue que la valeur C_0 de l'étalon qui assure la résonance est indépendante des pertes R dans les capacités [$1/R = (1/R_0) + (1/R'_0) + (d/\rho)$, $1/R_0$ pour le support des armatures, $(1/R'_0) + (d/\rho)$ pour le liquide, d étant le déplacement de l'électrode mobile].

Les formules classiques du circuit sont mises sous la forme linéaire :

$$C - C_0 = \frac{C_0}{Q} \sqrt{\left(\frac{U_m}{U}\right)^2 - 1}; \quad \frac{C_0}{Q} \neq \frac{rC_0}{L\omega} + \frac{1}{\omega} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R'_0} + \frac{d}{\rho} \right).$$

On note C pour une série d'affaiblissements donnés U/U_m ; le tracé de la droite $C(\sqrt{(U_m/U)^2 - 1})$ donne C_0/Q , celui de $C_0/Q(d)$ donne ρ .

Pour un liquide polaire, aux pertes diélectriques [$\varepsilon''^{(f)}, \operatorname{tg} \theta = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/\varepsilon_0(f/f_m)$] peuvent s'ajouter des pertes par conductibilité ionique σ ; on les sépare par le tracé de la relation linéaire en f^2

$$\frac{1}{Q^2 C} = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} + 2\pi \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 f_m} f^2 \quad \left(c = \frac{\Delta C}{\Delta f} \text{ pour la cellule } \right).$$

(*) Séance du 9 décembre 1953.

Particularités du montage. — On s'est efforcé de diminuer les termes correctifs $lc\omega$ et $l_p R^2$ dus aux selfs l des connexions et aux pertes, et d'améliorer la sensibilité

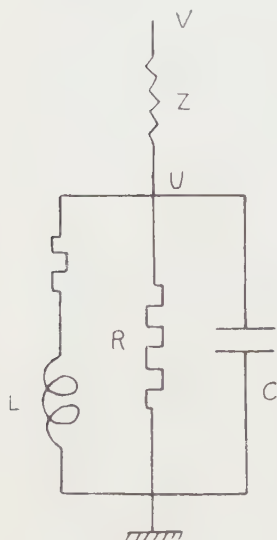


Fig. 1.

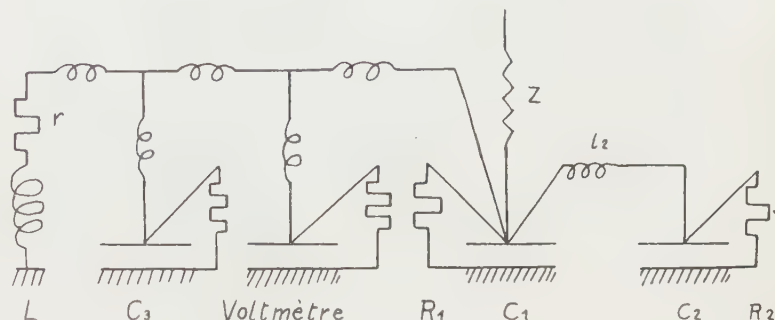


Fig. 2.

1° On annule la self de la connexion de la cellule C_1 , en fixant sur son électrode haut potentiel le point de jonction avec Z (c'est le point *hp* du circuit bouchon) et avec l'étalon C_2 (*fig. 2*).

2° On scinde la capacité à air en deux parties C_2 et C_3 à connexions distinctes, l'étalon C_2 ayant la plus petite valeur compatible avec la mesure.

3° Le déplacement de l'électrode de la cellule est décomposé en déplacements $d_1 - d_2$, $d_2 - d_3$, ... pour lesquels on fait une mesure partielle; entre deux mesures partielles, C_2 est ramené à sa valeur initiale par une variation équivalente de C_3 ; dans $(\sum d_{i-1} - d_i)$ les erreurs de lectures intermédiaires s'éliminent.

4° Une solution efficace consisterait à prendre la même électrode haut potentiel pour C_1 et C_2 (*fig. 3*, les déplacements des électrodes mobiles peuvent être mesurés ou repérés à l'aide de vis micrométriques non représentées).

5° Comme on mesure des affaiblissements à fréquence constante, la connexion du voltmètre électronique n'intervient pas.

6° C_0 est déterminé par moyenne de deux valeurs de C_2 de même U , dont la comparaison plus précise est faite par mesure différentielle en augmentant V et déplaçant simultanément le zéro électrique du voltmètre.

7° Le mode de couplage adopté permet d'évaluer facilement son influence : on devrait porter dans les formules $U' = U(1 + U/V)$.

8° Pour de fortes pertes, la sensibilité pourrait être améliorée en désamortissant par un couplage avec une lampe, constant pendant une mesure car il réagit sur C. Par exemple, Blicher ⁽¹⁾ s'astreint à comparer des électrolytes

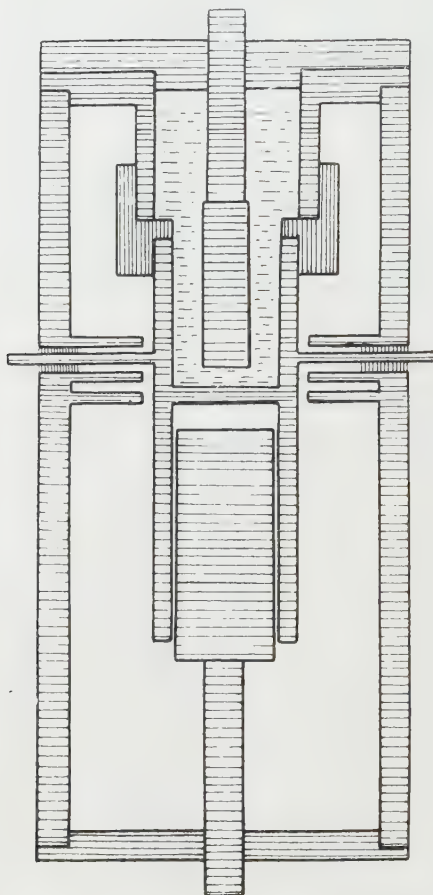


Fig. 3.

de mêmes pertes. Dans notre cas, l'artifice du 3° s'applique, chaque enfoncement partiel de l'électrode étant assez faible pour ne pas trop amortir le circuit qu'on désamortit entre deux mesures partielles.

DIÉLECTRIQUES. — *Complément à la méthode de mesure de la constante diélectrique des gaz dans la bande des hyperfréquences.* Note de MM. **ADRIANO GOZZINI** et **ELISEO POLLACO**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons décrit une méthode ⁽¹⁾ qui permet de mesurer la constante diélectrique de gaz dans la bande des ondes centimétriques.

⁽¹⁾ *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 505.

En raison de l'instabilité de la fréquence du klystron utilisé dans cette méthode, l'intervalle de temps qui sépare les deux impulsions n'est pas le même pour chaque période de la tension de modulation et par suite l'image de l'impulsion sur l'écran n'est pas stable et il n'est pas possible de mesurer Δt avec une précision supérieure à $5 \mu s$ dans les conditions expérimentales utilisées. Pour obtenir une sensibilité plus grande, on réduit la vitesse de la modulation de fréquence, ce qui augmente le Δt causé par une variation donnée de ε (et proportionnellement son indétermination), et l'on mesure $\overline{\Delta t}$, c'est-à-dire la variation de la valeur moyenne de l'intervalle de temps écoulé entre les deux impulsions. Cette grandeur s'obtient en injectant dans un circuit (impulseur 3) les signaux des impulseurs 1 et 2 ⁽¹⁾. On obtient à la sortie de ce circuit une impulsion rectangulaire à fronts de montée et de descente très raides qui se déclenche à l'arrivée du signal de l'impulseur 1 et se termine à l'arrivée du signal de l'impulseur 2, dont la longueur est ainsi précisément l'intervalle de temps écoulé entre les deux impulsions et qui change à chaque période de la tension de modulation à cause de l'instabilité de la fréquence du klystron. Une échelle de 2.10^4 (échelle 2) à pouvoir de résolution de $0,6 \mu s$ ⁽²⁾ est reliée à la sortie d'un amplificateur qui est alimenté par un oscillateur piloté par un quartz de 1 MHz. Normalement le fonctionnement de l'amplificateur est bloqué par une forte polarisation négative au 1^{er} étage de sorte qu'aucun signal n'atteint l'échelle. Le signal de l'impulseur 3 débloquent l'amplificateur et pendant que celui-ci est débloquent un train d'impulsions séparées par $1 \mu s$ parvient à l'échelle qui enregistre leur nombre. Une autre échelle de 2.10^5 (échelle 1) enregistre le nombre d'impulsions issues d'un des impulseurs c'est-à-dire le nombre des périodes de modulation. Le fonctionnement des deux échelles est interrompu ou établi par une commande unique. En divisant le nombre enregistré par l'échelle 2 par celui enregistré par l'échelle 1 on obtient en μs la valeur moyenne de l'intervalle qui sépare les deux impulsions et l'on tire Δt de la différence des valeurs moyennes obtenues avec la cavité vide et avec la cavité remplie de gaz.

La différence maximum entre les valeurs moyennes ainsi obtenues au cours de nombreuses expériences effectuées avec les cavités vides l'une et l'autre et après des intervalles de temps longs a été de $4 \mu s$ avec une vitesse de modulation 5 fois plus petite que celle utilisée dans les expériences avec le synchroscope. Dans ces conditions nous avons obtenu une différence de $2 \mu s$ entre la plus petite valeur de la distance moyenne entre les deux impulsions réalisée avec les cavités vides et la plus grande valeur de cette distance obtenue avec la deuxième cavité remplie d'air sec à la

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1497.

⁽²⁾ C. ELMORE et M. SANDS, *Electronic experimental techniques*, New-York, p. 224.

pression de 0,2 mmHg. On peut escompter une plus grande sensibilité et une plus grande précision en réduisant l'intervalle de fréquence exploré par le klystron et rendre ainsi possible la stabilisation de chaque fréquence dans cet intervalle ⁽³⁾. Pour réduire au minimum les instabilités, les tensions du klystron et les polarisations de tous les circuits sont fournies par des batteries, le chauffage de toutes les valves par des accumulateurs et les tensions anodiques par une alimentation hautement stabilisée et à très basse impédance de sortie ⁽⁴⁾.

MAGNÉTISME. — *Influence des diamètres ioniques des terres rares sur les propriétés ferromagnétiques de leurs ferrites*. Note de M. **GEORGES GUIOT-GUILLAIN**, transmise par M. Louis Néel.

Une fonction particulièrement simple reliant les points de Curie ferromagnétiques des ferrites de terres rares aux diamètres ioniques de celles-ci est mise en évidence; on énonce de plus une hypothèse explicative au sujet du double point de Curie ferromagnétique.

Au cours de deux précédentes Notes ⁽¹⁾, nous avons mis en évidence, par l'analyse thermomagnétique, les propriétés ferromagnétiques des ferrites de terres rares, de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}_3$, M représentant un métal de terre rare (nous avons également indiqué la préparation de ces composés).

Un groupe, formé du ferrite de lanthane et du ferrite de praséodyme, possède un point de Curie et une forte aimantation thermorémanente.

Un autre groupe, comprenant les ferrites de samarium, de gadolinium, de thulium, d'ytterbium, ainsi que le ferrite d'yttrium, donne des courbes thermomagnétiques sur lesquelles on distingue *deux points de Curie*; celui correspondant à la température la plus basse (nous le désignons par θ_1) n'indique aucune thermorémanence; celui correspondant à la température la plus élevée (désigné par θ_2) s'accompagne, par contre, du phénomène d'aimantation à chaud et peut être ainsi comparé aux points de Curie des ferrites de lanthane et de praséodyme.

Enfin, le troisième groupe comprend les ferrites de néodyme et d'erbium, déjà étudiés, auxquels s'ajoutent maintenant les ferrites d'euporium et de dysprosium; ces ferrites, qui feront l'objet d'une prochaine publication, présentent un seul point de Curie et sont dépourvus d'aimantation thermorémanente.

⁽³⁾ G. RAOULT et R. FANGUIN, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1143.

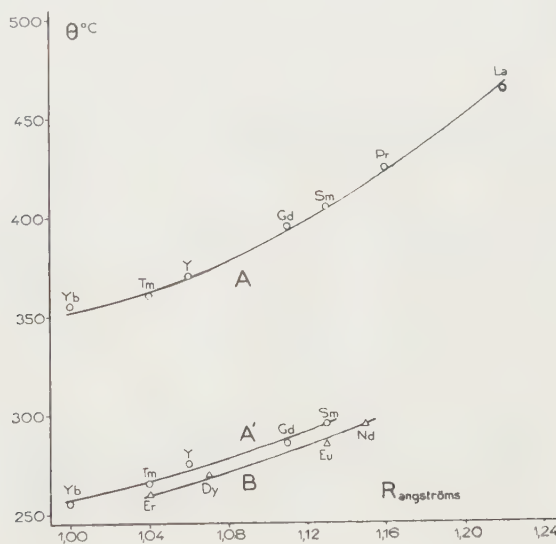
⁽⁴⁾ GREENWOOD, HOLDAM et MC RAE, *Electronic instruments*, New-York, 1948.

⁽¹⁾ H. FORESTIER et G. GUIOT-GUILLAIN, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1844 et **235**, 1952, p. 48.

Dans le tableau ci-après, sont rassemblées les températures de Curie des onze ferrites que nous avons préparés.

Groupe I.			Groupe II.			Groupe III.		
			<div> θ_1 θ_2 </div>					
Fe_2O_3	La_2O_3	465°C	Y_2O_3	275°C	370°C	Nd_2O_3	295°C	
	Pr_2O_3	425	Sm_2O_3	295	405	Eu_2O_3	285	
	—		Gd_2O_3	285	395	Dy_2O_3	270	
			Tm_2O_3	265	360	Er_2O_3	260	
			Yb_2O_3	255	355			

On peut observer déjà que les températures de Curie des ferrites du groupe I, et θ_2 du groupe II, décroissent dans le sens des numéros atomiques croissant (le ferrite d'yttrium mis à part) ou, à un autre point de vue, dans le sens de la contraction lanthanidique; la même observation est applicable aux températures θ_1 , ainsi qu'aux points de Curie du groupe III.



La représentation graphique de cette variation, qui nous a paru la plus satisfaisante, conduit à considérer la température de Curie θ comme une fonction du rayon ionique R de l'élément de terre rare; nous obtenons ainsi trois courbes, A, A' et B (*fig.*). Dans ces conditions, l'yttrium vient se placer sur les courbes A et A', entre le thulium et le gadolinium; le lanthane et le praséodyme se placent sur la courbe A, *qui rassemble donc la totalité des points de Curie à thermorémanence.*

La courbe A peut être exprimée, avec une très bonne approximation, par l'équation d'une parabole. Les courbes A' et B ne sont pas définies avec la même certitude, mais leur allure paraît également parabolique.

Nos résultats tendent à établir que les ferrites de terres rares constituent une série, dans laquelle les propriétés ferromagnétiques sont en relation directe avec le diamètre des ions de terres rares (ions associés, par l'intermédiaire d'ions oxygène, à des ions ferriques). Ces résultats mettent en évidence, d'une manière particulièrement nette, l'existence d'une fonction simple reliant les distances interioniques aux propriétés ferromagnétiques; ils rejoignent ainsi d'autres travaux qui ont tenté d'exprimer l'énergie d'interaction ou la température de Curie, en fonction de la distance séparant les couches magnétiques des atomes ⁽²⁾.

La coexistence des deux points de Curie θ_1 et θ_2 paraît indiquer l'existence, dans la structure, de deux sites magnétiques indépendants, sites dont l'un est lié à une thermorémanence marquée, conséquence probable d'un champ coercitif élevé ⁽³⁾.

La possibilité de cette existence simultanée de deux états ferromagnétiques, dans une même substance, devrait pouvoir s'interpréter selon un modèle analogue à celui proposé par L. Néel dans sa théorie du « ferrimagnétisme » ⁽⁴⁾, et développé par d'autres auteurs ⁽⁵⁾.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation le long d'un câble diélectrique.*

Note de M. **MARC JOUGUET**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que des ondes de types (E_0) et (H_0) sont susceptibles de se propager le long d'un câble diélectrique, cylindrique, de rayon R et de pouvoir inducteur ε , et leurs propriétés sont connues : elles ont toutes une fréquence de coupure f_c et leur vitesse de phase V varie de c à $c/\sqrt{\varepsilon}$, quand f croît de f_c à $+\infty$. La dérivée dV/df est d'ailleurs nulle pour $f = f_c$.

En plus de ces ondes, il en existe qui ont la symétrie de répétition d'ordre m autour du câble. Elles sont de type mixte. On les désignera par $(EH)_m$. A chaque valeur de m , correspondent deux séries infinies d'ondes qu'on appellera $(EH)_{m,n}'$ et $(EH)_{m,n}''$.

1° Ondes $(EH)_{m,n}''$; n est un entier positif quelconque. Les fréquences de coupure sont

$$f_c'' = \frac{c u_{m,n}}{2\pi R \sqrt{\varepsilon - 1}},$$

où $u_{m,n}$ est le $n^{\text{ième}}$ zéro non nul de J_m (fonction de Bessel d'ordre m).

⁽²⁾ L. NÉEL, *Ann. Physique*, 11^e série, 5, 1936, p. 232 et 8, 1937, p. 237; A. MEYER et P. TAGLANG, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 63 S.

⁽³⁾ H. FORESTIER, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 45; L. NÉEL, *Ann. Physique*, 12^e série, 4, 1949, p. 249.

⁽⁴⁾ *Ann. Physique*, 12^e série, 3, 1948, p. 137.

⁽⁵⁾ Y. YAFET et C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 290.

2° Ondes $(EH)'_{m,n}$; n est un entier quelconque, positif ou nul. Les fréquences de coupure sont

$$f_c = \frac{c \gamma_{m,n}}{2 \pi R \sqrt{\varepsilon - 1}}.$$

a. Pour $m \neq 1$, $\gamma_{m,n}$, $(n+1)^{\text{ième}}$ racine d'une équation transcendante où figurent J_m et sa dérivée J'_m , est voisine du $(n+1)^{\text{ième}}$ zéro non nul de J'_m et nettement inférieure à $u_{m,n+1}$.

b. Pour $m=1$, $\gamma_{1,n}=u_{1,n}$, de sorte que, pour $n \neq 0$, les fréquences de coupure sont les mêmes que celles des ondes $(EH)''_{1,n}$. En outre, $\gamma_{1,0}=0$, de sorte que l'onde $(EH)'_{1,0}$ n'a pas de fréquence de coupure. Si la fréquence n'est pas très élevée, cette onde est pratiquement localisée à très grande distance du câble et ne présente pas d'intérêt. Mais, quand la longueur d'onde n'est pas trop supérieure à R , l'onde peut être localisée assez près du câble et elle a une structure peu différente de celle d'une onde polarisée, propagée par un « câble hertzien ». Seulement, tandis que le faisceau d'un tel câble est toujours plus ou moins divergent, l'onde $(EH)'_{1,0}$ est parfaitement cylindrique. Cette propriété offre peut être des possibilités d'applications,

La vitesse de phase des ondes $(EH)_m$ décroît de c à $c/\sqrt{\varepsilon}$ quand f croît de f_c à $+\infty$. Mais, au voisinage de f_c , la décroissance est plus rapide que pour (E_0) et (H_0) . C'est seulement pour $(EH)'_{1,0}$ que dV/df est nulle pour $f=f_c$.

L'affaiblissement dépend uniquement de l'angle de pertes φ . Pour l'onde $(EH)'_{1,0}$, on trouve, à condition de supposer la longueur d'onde nettement supérieure à R ,

$$\gamma = \frac{1}{R^2} \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon-1}} \frac{k_z^2 - k^2}{(k^2\varepsilon - k_z^2)^{\frac{3}{2}}},$$

($k=2\pi f/c$, $k_z=2\pi f/V$). Les applications numériques donnent des valeurs extrêmement faibles, ce qui correspond au fait que l'onde est à peu près entièrement localisée en dehors du câble.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Couplage et conditions de réflexion des ondes électromagnétiques ordinaire et extraordinaire dans un plasma inhomogène et anisotrope (ionosphère)*. Note de MM. **RAYMOND JANCEL** et **THÉO KAHAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet de cette Note est de résumer l'analyse des conditions de couplage et de réflexion des ondes électromagnétiques ordinaire et extraordinaire dans un plasma inhomogène (à faible gradient d'indice de réfraction) et anisotrope (présence d'un champ magnétique \vec{H}_0) et de mettre en évidence le phénomène de triple décomposition.

1. Le plasma étant caractérisé par un tenseur diélectrique $\varepsilon_{\mu\nu}$ ⁽¹⁾ fonction de z (altitude) uniquement par l'intermédiaire de la densité électronique $n_2(z)$, la résolution des équations de propagation, dans le cas où la normale à l'onde se confond avec Oz et où les champs sont des expressions de la forme $\vec{E} = \vec{E}(z)e^{i\omega t}$, conduit au système suivant (avec $D_z = 0$) :

$$(1) \quad \frac{d^2 E_x}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \left(\frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xz}}{\varepsilon_{xz}} E_x + \varepsilon_{xy} E_y \right) = 0,$$

$$(2) \quad \frac{d^2 E_y}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} (-\varepsilon_{xy} E_x + \varepsilon_{yy} E_y) = 0;$$

$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_H \cos \varphi$ représente le couplage entre les composantes E_x et E_y de l'onde (φ étant l'angle entre \vec{H}_0 et Oz). Pour la propagation transversale, $\varphi = (\pi/2)$ ($\varepsilon_{xy} = 0$), on a deux ondes distinctes polarisées à angle droit, se propageant avec des vitesses de phase distinctes : ce sont les rayons ordinaire et extraordinaire. Pour $\varphi \neq (\pi/2)$, ($\varepsilon_{xy} \neq 0$), il y a couplage entre ces deux modes ⁽²⁾.

2. Pour résoudre (1) et (2) dans le cas général on est conduit à prendre pour $\vec{E}(z)$, (si l'indice de réfraction a un faible gradient), les solutions de la première approximation B. K. W. sous la forme

$$(3) \quad \vec{E}(z) = \vec{A} S'^{-1/2} \exp[2\pi i S].$$

En portant dans (1) et (2), on obtient deux équations linéaires et homogènes en E_x et E_y , dont la condition de compatibilité donne, en posant $W = S'$ et $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_1$,

$$(4) \quad 16\pi^4 W^4 - \frac{4\pi^2 \omega^2}{c^2} W^2 \left(\frac{2\varepsilon_1^2 + \varepsilon_H^2 \sin^2 \varphi}{\varepsilon_1} \right) + \frac{\omega^4}{c^4} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_H^2) = 0;$$

d'où

$$(5) \quad W^2 = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} Y^2 = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} \left[\frac{2\varepsilon_1^2 + \varepsilon_H^2 \sin^2 \varphi \pm \sqrt{\varepsilon_H^4 \sin^4 \varphi - 4\varepsilon_1^2 \varepsilon_H^2 \cos^2 \varphi}}{2\varepsilon_1} \right].$$

On a donc affaire à deux ondes dont les vitesses de phase sont distinctes et qui correspondent aux rayons ordinaire et extraordinaire des milieux homogènes, avec un indice Y (avec $\omega_H < 0$, le rayon extraordinaire correspond au signe $-$ et le rayon ordinaire au signe $+$ devant le radical) ⁽²⁾.

3. *Conditions de réflexion et triple décomposition.* — L'indépendance de la propagation des ondes ordinaire et extraordinaire n'est garantie que loin des

⁽¹⁾ R. JANCEL et T. KAHAN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 788, 1478 et 2045; *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 533.

⁽²⁾ R. JANCEL et T. KAHAN, *J. Phys. Rad.*, 15, janvier 1954, p. 26.

points critiques de S' (ou de Y) et l'étude des conditions de réflexion se ramène⁽³⁾ à celle de la surface de Riemann à quatre feuillets (Y^I , Y^{II} , Y^{III} et Y^{IV})⁽⁴⁾ attachée à la fonction algébrique

$$(6) \quad Y = f(Z) = \pm \sqrt{\frac{2(1 - Z\varepsilon_I')^2 + Z^2\varepsilon_{II}'^2 \sin^2 \varphi \pm \sqrt{Z^4\varepsilon_{II}'^4 \sin^4 \varphi - 4(1 - Z\varepsilon_I')^2 Z^2\varepsilon_{II}'^2 \cos^2 \varphi}}{2(1 - Z\varepsilon_I')}}}$$

où l'on a posé

$$1 - Z\varepsilon_I' = \varepsilon_I, \quad Z\varepsilon_{II}' = \varepsilon_{II} \quad \text{et} \quad Z = \Omega^2 = \frac{4\pi n_2(z) e_z^2}{m_2}.$$

La fonction Y a six points de ramification qui échangent ainsi ses diverses déterminations :

$$Z_0 \text{ et } Z_2 \left\{ \begin{array}{cccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ \text{II} & \text{I} & \text{IV} & \text{III} \end{array} \right\}, \quad Z_1 \text{ et } Z_4 \left\{ \begin{array}{cccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ \text{I} & \text{II} & \text{IV} & \text{III} \end{array} \right\} \quad \text{et} \quad Z_3, Z_5 \left\{ \begin{array}{cccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ \text{III} & \text{IV} & \text{I} & \text{II} \end{array} \right\}.$$

Z_0, Z_1 et Z_2 sont les racines de Y , Z_3 et Z_4 celles de $Z^2\varepsilon_{II}'^2 \sin^4 \varphi - 4(1 - Z\varepsilon_I')^2 \cos^2 \varphi$. Les pôles de Y sont Z_0 dans les feuillets (III) et (IV) et Z_∞ dans les quatre feuillets.

Dans le cas de fréquence de choc $\nu \ll \omega$, les approximations sur $\varepsilon_{\mu\nu}$ ⁽²⁾ montrent que Z_1, Z_0 et Z_2 sont réels et positifs (si $\omega > |\omega_H|$) et que Z_3 et Z_4 sont complexes conjugués, leur partie réelle $\rightarrow Z_0$ et leur partie imaginaire $\rightarrow 0$, lorsque $\varphi \rightarrow 0$.

Lorsque $\varphi \neq 0$, les divers chemins d'intégration sur les quatre feuillets mettent en évidence :

a. deux rayons réfléchis sans atténuation; l'un réfléchi en Z_1 rayon extraordinaire (e), l'autre en Z_0 rayon ordinaire (o) — (Z_1 et Z_0 correspondent aux fréquences critiques);

b. un troisième rayon (z) qui correspond au couplage $o-e-o$ et qui subit deux atténuations dues au chemin d'intégration entourant les points de ramification Z_3 et Z_4 . Ce rayon (z) a une fréquence critique correspondant à Z_2 . L'intégrale $\int Y dz$ prise le long d'un chemin entourant Z_3 et Z_4 donne naissance à une atténuation et son évaluation montre que celle-ci est en général très grande, sauf si φ est petit : d'où le caractère exceptionnel du rayon (z).

Lorsque $\varphi = 0$ (propagation longitudinale), les deux paires de feuillets (I, II) (III, IV) sont complètement séparées et on observe seulement une double décomposition avec des fréquences critiques correspondant à Z_1 et Z_2 .

(3) T. L. ECKERSLEY, *Proc. Phys. Soc.*, 63, n° 361 B, p. 49.

(4) Y^I correspond aux signes $(+, +)$, Y^{II} à $(-, +)$, Y^{III} à $(+, -)$ et Y^{IV} de $(-, -)$ dans l'expression (6).

ÉLECTRONIQUE. — *Fréquences et puissance des ondes rayonnées dans un ondu-
lateur magnétique.* Note (*) de MM. **RENÉ COMBE** et **MARC FEIX**, présentée
par M. Louis de Broglie.

L'application du calcul rigoureux de la trajectoire d'un électron dans un ondu-
lateur destiné à produire des ondes millimétriques ⁽¹⁾ conduit à donner à ce dernier
des dimensions très différentes de celles que fournirait le calcul approché classique.
Les puissances totales émises restent cependant du même ordre.

Nous avons vu ⁽¹⁾ que dans un système animé d'une vitesse égale à la vitesse
moyenne βc de l'électron, ce dernier décrit une orbite fermée et périodique.
Si dans ce système, que nous appelons (S'), la période est T' , l'onde électro-
magnétique émise sera une superposition d'ondes monochromatiques de
pulsations : $\omega' = 2\pi n/T'$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Dans le système (S) du laboratoire, ces ondes seront vues avec les
pulsations $\omega = \omega' \sqrt{1 - \beta^2} / (1 - \beta \cos \theta)$, θ étant l'angle entre l'axe Ox et la
direction où l'on reçoit le rayonnement; nous nous intéressons surtout au cas
 $\theta = 0$ donc $\omega = \omega' \sqrt{1 - \beta^2} / (1 - \beta)$.

Or si la pulsation de l'électron dans le système (S) est η , dans le système
(S') elle est :

$$(1) \quad \omega' = \frac{\eta}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{2\pi}{l} \beta c.$$

Donc

$$(2) \quad \omega = \frac{2\pi c \beta}{l(1 - \beta)}$$

et

$$(3) \quad \lambda = l \frac{1 - \beta}{\beta} \quad \text{pour} \quad n = 1.$$

Cette première formule donne la relation entre l et la longueur d'onde
fondamentale obtenue en avant de l'électron. Il existe en plus les harmoniques
 λ/n . Nous calculons ensuite la puissance rayonnée; l'expression de la puissance
rayonnée sur chaque harmonique est complexe mais la puissance totale est
facile à obtenir directement dans le système (S).

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1318; les notations et les unités sont les mêmes dans
les deux Notes.

C'est ⁽²⁾

$$(4) \quad -\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3} \frac{\dot{\vec{v}}^2}{(1-\beta^2)^3} = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3} \frac{\left(\vec{v} - \left(\frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{v}\right)\right)^2}{(1-\beta^2)^3},$$

$\dot{\vec{v}}$, vecteur accélération; W , énergie cinétique des électrons.

Dans le cas de l'ondulateur à champ magnétique transversal

$$(5) \quad -\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3} \frac{\dot{\vec{v}}^2}{(1-\beta^2)^3} \quad \text{et} \quad \dot{\vec{v}} = \frac{e\beta\sqrt{1-\beta^2}B\cos\gamma x}{m},$$

donc

$$(6) \quad -\frac{dW}{dt} = \frac{e^4 B^2}{6\pi c m^2 \varepsilon_0} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} \cos^2 \gamma x.$$

Il faut faire la moyenne sur le temps, x et t étant liés par la relation $\sin \gamma x = sn(\gamma \beta c t, k)$. On trouve

$$(7) \quad \overline{\cos^2 \gamma x} = 1 + \frac{E(k) - K(k)}{k^2 K(k)},$$

K et E , intégrales elliptiques complètes de première et deuxième espèces.

Dans un onduateur de longueur L l'électron reste pendant le temps $(L/\beta c) = (2KL/\pi\beta c)$; l'énergie totale rayonnée par un électron est

$$(8) \quad -\frac{\Delta W}{L} = \frac{e^4 B^2}{12\pi m^2 c^2 \varepsilon_0} \left[\left(1 + \frac{E(k) - K(k)}{k^2 K(k)} \right) \frac{4}{\pi} K(k) \right] \frac{\beta}{1-\beta^2}.$$

On s'intéresse plutôt à la puissance fournie par unité de courant et par unité de longueur de l'ondulateur, les électrons étant supposés rayonner sans cohérence de phase. C'est $P/IL = -\Delta W/eL$.

On peut mettre ces relations sous une forme commodément exploitable en prenant k comme variable indépendante et W comme paramètre. On a :

$$(9) \quad \frac{\lambda}{l} = \frac{1-\beta}{\beta} = f(k, W)$$

en tenant compte de la relation $B l = 2\pi m \beta c k / e \sqrt{1-\beta^2}$ on peut écrire :

$$(10) \quad B \lambda = B l \frac{\lambda}{l} = g(k, W),$$

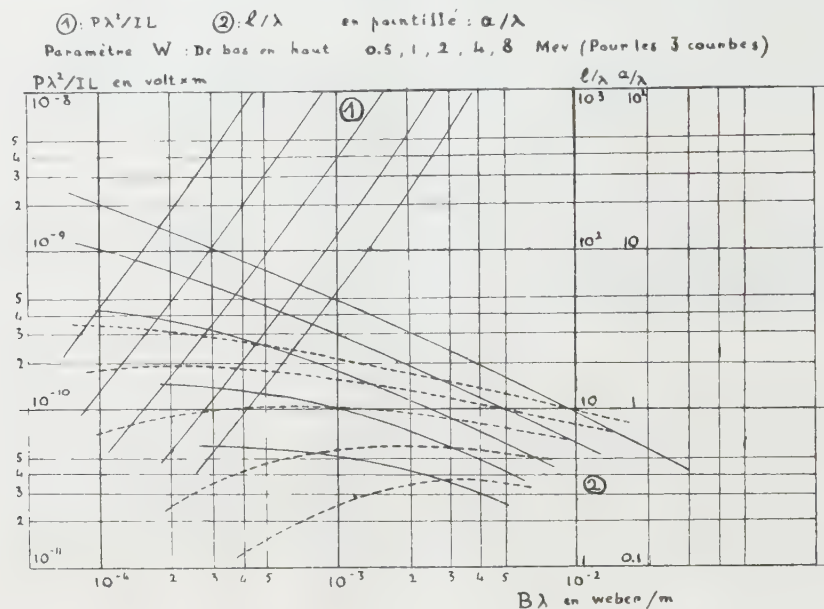
$$(11) \quad \frac{P \lambda^2}{i L} = h(k, W),$$

$$(12) \quad \frac{u}{\lambda} = \frac{u}{l} \frac{l}{\lambda} = \frac{1}{4\pi} \left(\log \frac{1+k}{1-k} \right) \frac{l}{\lambda} = j(k, W)$$

f, g, h, j , sont des fonctions de la seule variable k (W étant le paramètre).

(2) R. BECKER, *Théorie des électrons*.

On peut alors éliminer k et tracer les courbes l/λ , a/λ , et $P\lambda^2/IL$ en fonction de $B\lambda$. Le paramètre est l'énergie cinétique des électrons, λ est la longueur d'onde à obtenir. On donne ci-dessous ces courbes avec les valeurs suivantes de l'énergie, intéressantes dans la gamme des ondes millimétriques : 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 8 MeV.



ÉLECTRONIQUE. — *Sur certaines propriétés d'un signal de « multiplex » à impulsions de signes alternés.* Note de M. **LOUIS LE BLAN**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Dans le cas du problème de la transmission de deux informations S_1 et S_2 toujours positives, et couvrant chacune au maximum la bande $(0, F_0)$, la formation d'un signal de « multiplex » à deux voies, à impulsions modulées en amplitude, est généralement décrite au moyen d'un sondage de S_1 et S_2 par deux suites d'impulsions entrelacées de mêmes signes. L'emploi pour S_1 , par exemple, d'impulsions positives, et pour S_2 , d'impulsions négatives, fournit un signal Σ_0 permettant, à la réception, une séparation des quantités S_1 et S_2 sans l'intervention d'une onde pilote de sondage. Une telle séparation est alors moins rigoureuse, mais beaucoup plus simple. Σ_0 sera formé à partir des produits :

$$(1) \quad P_1 = \frac{1}{2} S_1 [1 + 2 \cos 4\pi F_0 t] \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{1}{2} S_2 [1 - 2 \cos 4\pi F_0 t]$$

qui traversent un filtre passe-bas limitant la bande à la fréquence $2F_0$, et présentant sur cette fréquence un gain de 0,5. On effectuera ensuite, par exemple,

L'opération

$$(2) \quad \Sigma_0 = [P_1]_{2F_0} - [P_2]_{2F_0},$$

où l'indice $2F_0$ indique la limitation de bande. Le signal Σ_0 , représenté figure 1, est égal à S_1 pour la suite des temps

$$(3) \quad t = k \frac{T_0}{2}, \quad k \text{ entier}, \quad T_0 = \frac{1}{F_0}$$

et à $-S_2$ pour la suite

$$(4) \quad t = \left[k - \frac{1}{2} \right] \frac{T_0}{2}.$$

Ces propriétés sont encore valables si les bandes occupées par S_1 et S_2 sont seulement astreintes à ne pas sortir de l'intervalle $(0, 2F_0)$. Dans ce cas, la méthode classique de restitution, à la réception, de S_1 et S_2 , par sondage au moyen d'une onde pilote, fournirait des signaux corrects mais à caractère séquentiel. Ceci est acceptable si S_1 et S_2 ont un caractère périodique, comme c'est le cas en télévision. La considération de produits tels que P_1 , dans le cas où S_1 couvre la bande $(0, 2F_0)$ semble avoir été introduite dans l'étude de reproductions d'images avec « entrelacements de points » ⁽¹⁾.

Les maxima de Σ_0 sont obtenus pour des valeurs du temps données par (3) si S_1 et S_2 sont simultanément des constantes. Dans le cas contraire, ils sont obtenus pour des temps un peu différents, et la valeur correspondante de Σ_0 diffère de la valeur simultanée de S_1 d'une quantité pouvant atteindre 21 % de la valeur maximum de $S_1 + S_2$. Les mêmes propriétés sont valables pour les minima, en échangeant les rôles de S_1 et S_2 . Pour les valeurs du temps autres que (3) ou (4), Σ_0 dépend à la fois de S_1 et S_2 .

Les procédés de réception sans onde pilote décrits ci-après sont fondés sur le fait que, grâce aux propriétés décrites, on peut considérer en première approximation que l'énergie correspondant à la transmission de la partie positive de Σ_0 est essentiellement consacrée à S_1 , S_2 correspondant de même à la partie négative, d'où l'idée de séparer Σ_0 en deux signaux R_1 et R_2 , l'un étant sa partie positive et l'autre sa partie négative ⁽²⁾. La figure 2 représente R_1 .

Un procédé d'utilisation de R_1 , par exemple, consiste à déterminer les instants des crêtes et à sonder le signal aux instants considérés. On obtient alors exactement S_1 en régime permanent. En régime variable, on obtient S_1 , affecté d'un terme perturbateur qui est en partie dû à un phénomène de « diaphonie », et qui peut atteindre 21 % du maximum de $S_1 + S_2$.

Une autre utilisation de R_1 consiste à appliquer directement ce signal à un

⁽¹⁾ WILSON BOOTHROYD *Electronics*, 22, n° 12, déc. 1949, p. 88.

⁽²⁾ L'idée de l'utilisation du signal Σ_0 et du mode de séparation actuel nous a été communiquée par MM. Haantjess et Teer, qui préparent une publication sur ce sujet.

récepteur linéaire, mais cependant doué d'une certaine inertie, de telle sorte que la mesure instantanée de R_1 puisse être prise comme la valeur moyenne de

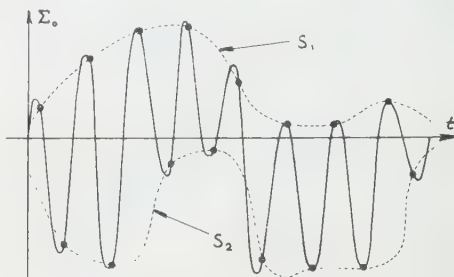


Fig. 1.

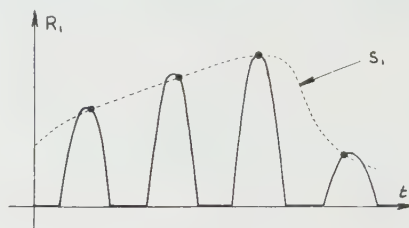


Fig. 2.

ce signal pendant une période $T_0/2$. Le calcul montre alors que, abstraction faite du caractère éventuellement séquentiel du signal ainsi obtenu, on a

$$(5) \quad R_1 = S_1[1 + D]$$

D est un coefficient de pure « diaphonie » de S_2 sur S_1 , en régime permanent, et fonction seulement de S_2/S_1 . En régime variable, D se complique, tout en conservant le même ordre de grandeur. On obtient en régime permanent, $D = -0,36$ pour $S_2 = S_1$, $D = -0,25$ pour $S_1 = S_1/2$, $D = -0,19$ pour $S_2 = S_1/3$ et D tend vers zéro avec S_2/S_1 .

En général, les procédés de réception, décrits ici, ne seront utilisables qu'accompagnés de procédés de correction de la diaphonie. Nous avons étudié de tels procédés susceptibles d'abaisser le taux de diaphonie, mais ils ne font pas l'objet de cette communication.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Application de la microdiffraction électronique à l'étude des transformations de phases des alliages Al-Cu.*
Note de MM. **NOBORU TAKAHASHI** et **CHARLES FERT**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La « microdiffraction » appliquée à un film d'alliage Al-Cu obtenu par évaporation et diffusion permet de suivre les transformations de phases de cet alliage à l'état monocristallin. Application à la transformation $\text{Cu Al} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Al}_4$.

Nous avons montré récemment qu'on peut suivre les transformations de phases des alliages Al-Cu, à l'état de gros grains orientés de l'ordre de plusieurs microns, en chauffant un film composite dans un diffractographe ⁽¹⁾. Ce film est préparé en condensant sous vide les deux métaux, l'un après l'autre, sur un support de collodion. Mais il est assez difficile en général, d'obtenir un bon

⁽¹⁾ N. TAKAHASHI et J.-J. TRILLAT, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1246.

diagramme de monocristal avec un diffractographe ordinaire, dans lequel le diamètre du faisceau d'électrons au niveau de l'objet est de l'ordre de 10 à 100 μ .

Le microscope électronique à trois lentilles permet d'obtenir un diagramme de diffraction d'une région de l'échantillon, choisie sur l'image et isolée par un diaphragme de sélection, en réglant le courant de la lentille intermédiaire. On peut isoler ainsi une plage de 1 μ de diamètre, et examiner le diagramme de diffraction d'un élément monocristallin de cette dimension dans un film d'alliage.

Nous avons appliqué cette méthode aux alliages Al — Cu préparés dans les conditions ci-dessus. Pour suivre les transformations de phases, nous avons employé une quantité de cuivre beaucoup plus grande que celle d'aluminium, et la diffusion $\text{Cu} \rightarrow \text{Al}$ a lieu plus facilement. Par exemple, en chauffant le film (Al + Cu) sous vide, il apparaît d'abord la phase θ (Cu Al_2); à 500° elle se transforme en CuAl. Quelquefois, CuAl, Cu Al_2 , Cu_9Al_4 , existent simultanément.

Dans un tel film, après chauffage, la transformation continue à la température ambiante, jusqu'à la dernière phase correspondant à la composition de l'alliage. Après deux mois, la phase Cu Al_2 qui se trouve seulement dans le domaine du diagramme d'équilibre correspondant à moins de 54 % de Cu, disparaît.

Toutes les transformations ont lieu par diffusion. Selon les plages de l'échantillon, l'évolution de la cristallisation n'est pas toujours la même, et la phase qui apparaît varie d'une région à l'autre. Ce fait est montré très clairement par microdiffraction, en déplaçant le diaphragme sélecteur.

Cette circonstance nous a permis d'étudier la transformation de CuAl en Cu_9Al_4 et l'orientation relative de ces cristaux.

La figure 1 montre le diagramme de la phase CuAl ainsi observé. On peut y reconnaître une surstructure du type CsCl (maille cubique $a = 2,90 \text{ \AA}$). La figure 2 représente une autre plage du même échantillon, où coexistent les diagrammes de CuAl et Cu_9Al_4 . L'orientation relative la plus fréquente entre ces deux cristaux est

$$(1) \quad (100) \text{ CuAl}, \quad (100) \text{ Cu}_9\text{Al}_4 \quad \text{et} \quad [001] \text{ CuAl}, \quad [001] \text{ Cu}_9\text{Al}_4$$

Une autre orientation relative apparaît aussi quelquefois (*fig. 3*) :

$$(2) \quad (110) \text{ CuAl}, \quad (114) \text{ Cu}_9\text{Al}_4 \quad \text{et} \quad [\bar{1}10] \text{ CuAl}, \quad [\bar{1}10] \text{ Cu}_9\text{Al}_4$$

Ces deux orientations sont équivalentes au point de vue épitaxie. Le mécanisme de la première transformation est identique au mécanisme proposé par Bradley et Thewlis ⁽²⁾ pour la formation de Cu_5Zn_8 qui est aussi connu

(²) *Proc. Roy. Soc.*, A 112, 1926, p. 678.

comme avant une structure γ ⁽³⁾ et la structure de Cu_9Al_4 est discutée en détail par le même auteur ⁽⁴⁾.

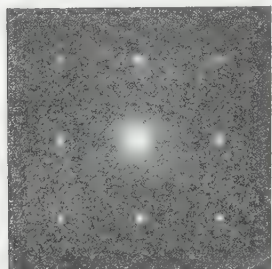


Fig. 1.

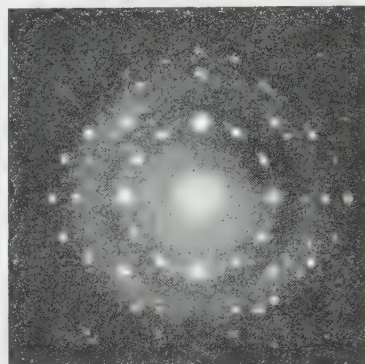


Fig. 2.

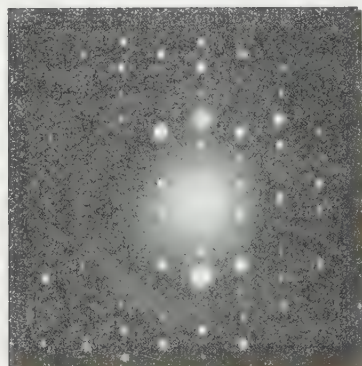


Fig. 3.

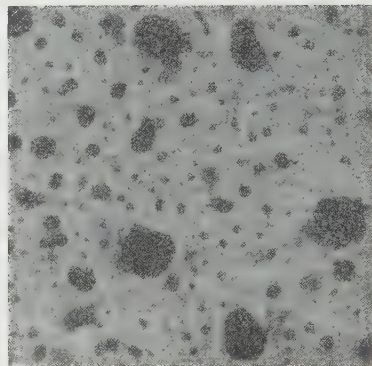


Fig. 4.

Fig. 1 : CuAl. — à gauche : diagramme de diffraction électronique; à droite : schéma (les taches de surstructure sont indiquées par des flèches).

Fig. 2 : CuAl + Cu_9Al_4 . — Orientation (1).

Fig. 3 : CuAl + Cu_9Al_4 . — Orientation (2).

Fig. 4. — Microscopie électronique du film composite ($\times 10\,000$).

Ainsi, la diffraction électronique permet de conclure que le film composite étudié n'est pas homogène d'un point à l'autre; ceci est confirmé par l'examen en microscopie électronique (fig. 4).

⁽³⁾ A. TAYLOR, *An Introduction to X ray Metallography*, London, 1949, p. 167.

⁽⁴⁾ A. G. BRADLEY, *Phil. Mag.*, 6, 1928, p. 878.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur l'influence de l'enroulement amortisseur lors du court-circuit triphasé d'une machine synchrone.* Note (*) de MM. **MAX TEISSIÉ-SOLIER**, **JEAN LAGASSE** et **GÉRARD LESBORDES**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent une interprétation nouvelle des phénomènes transitoires consécutifs à la mise en court-circuit des machines synchrones.

Quand on veut traduire l'influence d'un circuit amortisseur sur le courant transitoire de court-circuit triphasé d'une machine synchrone on fait généralement intervenir deux inductances des fuites totales, l'une dite subtransitoire, l'autre dite transitoire. On tient compte également de la résistance de l'amortisseur rapportée à l'inducteur, que l'on considère en série avec l'enroulement inducteur dans le phénomène subtransitoire et en parallèle avec ce même enroulement dans le phénomène transitoire.

Or, il apparaît possible d'étudier le phénomène général du court-circuit en ne faisant intervenir que l'inductance des fuites totales entre induit inducteur et amortisseur qui seule est parfaitement définie.

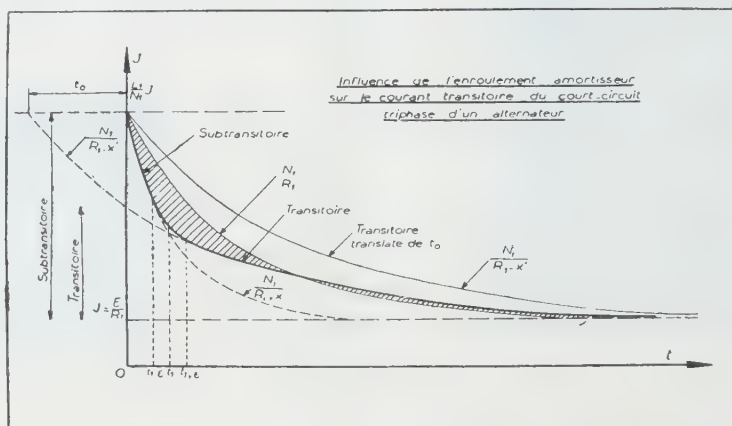
En effet, la composante périodique du courant de court-circuit dans l'induit est à tout instant proportionnelle au courant continu dans l'inducteur, le coefficient de proportionnalité étant la pente de la caractéristique en court-circuit. L'étude de la variation du courant de court-circuit dans l'induit peut donc être ramenée à celle du régime libre du courant de l'inducteur.

Tenant compte de cette remarque, nous avons étudié les constantes de temps des phénomènes transitoires de l'inducteur lorsque l'induit est en court-circuit. Nous avons pu montrer qu'il était possible d'exprimer ces constantes de temps en faisant intervenir une seule inductance des fuites totales des trois enroulements : inducteur, induit et amortisseur; ces fuites étant ramenées à l'inducteur conduisent à une inductance N_1 et ramenées à l'induit à une inductance N_2 . C'est ainsi qu'à la période subtransitoire correspond une constante de temps très courte de valeur $N_1/(R_1 + x)$ qui précipite le phénomène tandis qu'à la période transitoire qui se trouve en quelque sorte décalée en avant d'un temps t_0 , ainsi qu'il est représenté sur la figure, correspond une constante de temps plus grande de valeur $N_1/(R_1 - x')$, R_1 étant la résistance de l'inducteur; x et x' les résistances en série ou en parallèle avec cet inducteur, respectivement dans les phénomènes subtransitoire et transitoire.

L'inductance que l'on définit habituellement par extrapolation du phénomène transitoire, si elle facilite les études des problèmes de stabilité, n'apparaît pas cependant comme présentant une signification précise. Sa détermination fait,

(*) Séance du 9 décembre 1953.

en effet, intervenir une extrapolation qui pour l'origine du phénomène transitoire conduit à une valeur du courant dans l'inducteur ou dans l'induit qui ne peut jamais réellement exister.



De plus, pour exprimer le courant transitoire de court-circuit, on n'a plus à considérer que l'inductance des fuites totales N_2 , ce qui permet d'écrire

$$I = \frac{E}{N_2 \omega + K\alpha} \left[1 + \frac{K\alpha}{N_2 \omega} e^{-\frac{R_x}{N_1} t} \right],$$

α étant le coefficient d'équivalence, K la pente de la caractéristique vide et R_x la résistance correspondant à la portion d'exponentielle envisagée transitoire ou subtransitoire.

Dans l'étude des problèmes de stabilité, on se trouve donc en présence de deux méthodes d'investigation :

Celle proposée ci-dessus qui n'utilise qu'une seule inductance et deux résistances différentes dans l'expression de la constante de temps, et celle qui, de plus, fait appel à l'inductance transitoire, qui apparaît comme étant mal définie.

Il semble d'ailleurs normal, de faire intervenir à la fois l'influence de l'amortisseur dans le terme relatif à la résistance et dans celui relatif à l'inductance.

OPTIQUE. — *Transparence dans l'ultraviolet lointain d'échantillons de quartz fondus au four solaire, en différentes atmosphères.* Note (*) de M. MARC FOËX et M^{me} ANDRÉE JOHANNIN-GILLES, transmise par M. Eugène Darmais.

On sait que la transparence du verre de silice dans l'ultraviolet lointain est fortement liée à la pureté des produits utilisés ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾. Il nous a donc paru

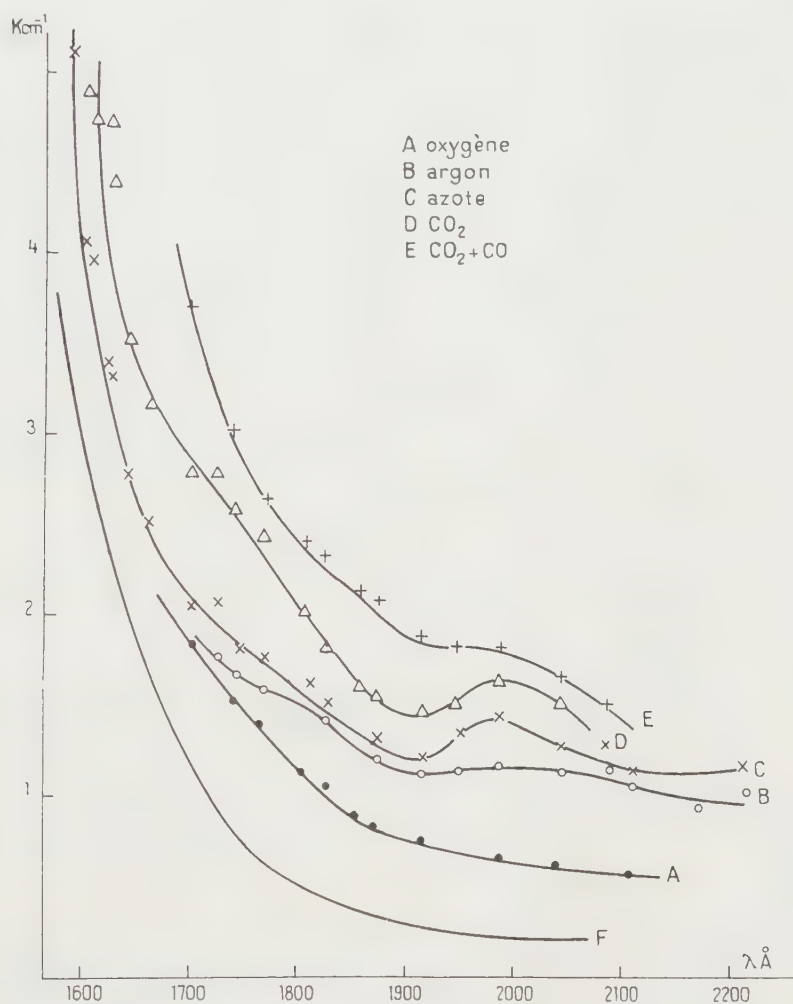
(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) J. TERRIEN, *Revue d'Optique*, 15, 1936, p. 258.

(2) A. SCHRAUB, *Physik. Z.*, 43, 1942, p. 64.

(3) E. DARMOIS, R. BAUPLE, A. GILLES et N. ASTOIN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1851.

intéressant d'étudier l'influence de l'atmosphère de fusion sur les propriétés optiques de ce verre, en nous servant d'échantillons de quartz fondus à l'aide des installations de chauffage solaire de Mont-Louis. Le rayonnement solaire peut en effet, être concentré sur une substance placée dans une enceinte étanche comportant une paroi transparente à ce rayonnement (verre Pyrex par



exemple), l'atmosphère réalisée pouvant être ainsi rigoureusement déterminée. En outre, cette technique permet de fondre les substances sans aucune contamination par un support étranger ou par des électrodes ou résistances de chauffage ⁽⁴⁾.

Nous avons ainsi préparé des échantillons de silice transparente par fusion

(⁴) F. TROMBE et M. FOËX, III^e Congrès Intern. d'Électrothermie, 1953, Paris, p. 1203.

du quartz dans les différentes atmosphères suivantes : oxygène, air sec, air humide, azote, argon, gaz carbonique, gaz carbonique + oxyde de carbone. La fusion du quartz sous hydrogène n'a pu être réalisée avec les petites installations de 2,5 kW utilisées, les pertes de chaleur par convection et conductibilité étant trop considérables.

Les échantillons de 5 à 20 g obtenus comportent encore dans les régions périphériques quelques bulles de très petites dimensions. Des échantillons ont été taillés sous forme de lames à faces parallèles de 2 à 6 mm d'épaisseur.

La figure représente le coefficient d'extinction $K = (I/x) \log(AI_0/I)$ en fonction de λ pour des échantillons fondus dans l'oxygène (A), l'argon (B), l'azote (C), l'anhydride carbonique (D) et un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone (E) et, à titre de comparaison, pour un échantillon de quartz homosil (F). x est l'épaisseur de l'échantillon en cm, I_0 et I les intensités incidente et transmise, A représente les pertes autres que l'absorption, que nous réduisons aux pertes par réflexion, en admettant $A = (I - r)^2$, r étant le pouvoir réflecteur donné par Johnson ⁽⁵⁾.

La limite atteinte vers les courtes longueurs d'onde, dans nos expériences est plus ou moins éloignée suivant l'épaisseur des échantillons étudiés. Les coefficients d'extinction des échantillons fondus dans l'air ordinaire ou humide et dans l'oxygène sont très voisins et la courbe A suffit à les représenter.

Dans l'ultraviolet moyen, les courbes d'absorption présentent un palier vers 2 400 Å, qui correspond sans doute au maximum d'absorption souvent observé dans le quartz.

On peut constater que, d'une manière générale, les quartz fondus dans une atmosphère oxydante sont plus transparents que ceux fondus en atmosphère réductrice. Ceci concorde avec les résultats obtenus par Yokota ⁽⁶⁾ qui a fait une étude comparative de l'absorption et des centres colorés d'échantillons de quartz fondus au four électrique dans le vide (dissociation) et au chalumeau oxyhydrique (atmosphère oxydante).

L'écart entre le faible nombre de vacances d'ions négatifs qui doit exister dans les quartz fondus en atmosphère oxydante et le nombre de vacances plus élevé en atmosphère neutre ou réductrice peut contribuer à expliquer ces variations de transparence.

En résumé, une atmosphère de fusion oxydante favorise l'obtention de verres de silice transparents dans l'ultraviolet.

⁽⁵⁾ *Proc. Phys. Soc.*, 53, 1944, p. 258.

⁽⁶⁾ *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 1952, p. 222 et 315.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *Calcul de l'énergie seuil d'une réaction nucléaire et prévisions énergétiques théoriques des réactions* (n_{th}, α). Note de M. CHARLES N. MARTIN, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide d'une relation simple sur les énergies de liaison on a calculé systématiquement les réactions (n, α) exoénergétiques produites avec des neutrons thermiques, de la région $A=20$ jusqu'à 85. La liste des E_α prévues ≥ 1 MeV est donnée. L'intérêt de ces réactions sur les éléments lourds est souligné à cause des indications qu'elles peuvent donner sur l'émission α entre les terres rares et les émetteurs naturels.

Le modèle de la goutte liquide, dont la validité paraît assez bien établie dans le domaine des réactions nucléaires, permet de calculer aisément l'énergie seuil d'une réaction déterminée. Cette énergie seuil représente un critère énergétique absolu, indépendant de l'existence d'une barrière de potentiel et de l'effet tunnel par exemple : c'est l'énergie cinétique que doit posséder la particule incidente x pour que le noyau composé C puisse émettre une particule (ou groupe de particules) y doué d'une vitesse presque nulle.

La réaction se schématise par



et l'énergie seuil est donnée (¹) par

$$E_s = -Q \frac{M_Y}{M_Y + m_x},$$

où M_Y et m_x sont les masses respectives du noyau résiduel Y et de la particule incidente. Q est l'énergie de réaction définie (¹) par

$$Q = (M_X + m_x - M_Y - m_y) c^2.$$

Mais il faut remarquer que

$$M_X + m_x = M_C - E_{lx},$$

où M_C est la masse du noyau composé à son niveau fondamental et E_{lx} l'énergie de liaison de la particule x dans ce noyau ; de même

$$M_Y + m_y = M_C - E_{ly} \quad \text{de sorte que} \quad Q = (E_{ly} - E_{lx}) c^2.$$

D'où la conséquence importante de cette relation : si l'on dispose de Tables (²) d'énergies de liaison des particules du type x et y dans les noyaux, le calcul de E_s deviendra ainsi immédiat.

(¹) HALLIDAY, *Introductory Nuclear Physics*, Wiley and Sons, New-York, 1950, p. 377.

(²) CH. N. MARTIN, *Tables Numériques de Physique Nucléaire*, Gauthier-Villars, Paris, 1954.

Nous avons appliqué cette relation au calcul des réactions (n, α) ,



Dans certains cas on constate que $Q = E_{ln} - E_{l\alpha}$ est positive, donc que la réaction sera produite par des neutrons lents, avec une libération d'énergie Q qui se retrouve sous forme d'énergie cinétique emportée par la particule α et le noyau de recul, $Q = Q_{\alpha} + Q_r$. Il n'y a donc pas, dans ce cas, d'énergie seuil puisque la réaction est énergétiquement possible même si le neutron est sans énergie cinétique et, qu'en plus, il n'existe pas de barrière coulombienne pour lui.

Quelques cas seulement ⁽³⁾ de telles réactions sont actuellement connus et les expériences se heurtent à plusieurs difficultés : B est souvent un noyau stable qui n'émet donc pas de rayonnement indicateur; ces réactions sont souvent favorables sur des noyaux d'abondance relative faible; enfin la barrière coulombienne défavorise le passage de particules α , qui portent deux charges, et de ce fait la section efficace σ du phénomène est très petite.

Toutefois l'enrichissement isotopique et la méthode des plaques permettent d'observer la particule α et de mesurer Q_{α} par son parcours. D'autre part les σ prévues théoriquement sont douteuses et sous-estimées comme l'indiquent de récentes expériences ⁽⁴⁾ sur les réactions (n, α) produites avec des neutrons rapides.

Cas des éléments légers. — A l'aide de Tables ⁽²⁾ d'énergies de liaison nous avons formé le tableau des réactions exothermiques prévues théoriquement, dont la particule α émise emporte plus de 1 MeV. On part arbitrairement de $A = 20$, limite inférieure de la validité du modèle de la goutte liquide. Nous donnons le symbole de l'élément suivi de son nombre de masse et l'énergie cinétique calculée emportée par la particule α , exprimée en MeV.

Ne 21... 2,64	Ca 43... 3,22	Fe 56... 1,33	Zn 66... 1,61	Se 75... 2,03
Mg 25... 3,16	Ti 46... 1,33	Fe 57... 3,57	Zn 67... 3,63	Se 76... 3,88
Si 29... 3,71	Ti 47... 3,85	Ni 58... 3,72	Ga 69... 1,32	Br 79... 1,83
S 32... 1,02	Ti 49... 1,80	Ni 60... 2,21	Ge 70... 2,51	Br 81... 1,24
S 33... 4,25	Cr 50... 2,08	Ni 61... 4,36	Ge 72... 1,14	Kr 78... 4,14
A 36... 1,78	Cr 53... 2,75	Cu 63... 1,83	Ge 73... 3,03	Kr 80... 2,92
K 40... 3,77	Fe 54... 2,95	Zn 64... 3,04	Se 74... 3,32	Kr 82... 1,69
				Kr 83... 3,44

Cas des éléments lourds. — A partir de $A \sim 90$ les réactions (n_{th}, α) deviennent toujours exoénergétiques et libèrent des énergies croissantes avec Z , comme l'indiquent les exemples suivants :

⁽³⁾ FARAGGI, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1475; FARAGGI et BERNAS, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1684; FARAGGI, BERNAS et BONNET, *Compte rendus*, 235, 1952, p. 425; HANNI et ROSSEL, *Helv. Physica Acta*, 23, 1950, p. 513; LONGCHAMP, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 333.

⁽⁴⁾ PAUL et CLARKE, *Bulletin the Amer. Phys. Soc.*, 27, n° 1, 1952, p. 30.

Sn 114	5,56	Yb 170	7,31	Hg 198	8,60
Sn 120	2,91	Yb 174	6,00	Hg 202	7,45

A partir de la relation $E_{l\alpha} = E_{ln} - Q_{\alpha}(M_b + 4)/M_b$ la mesure de Q_{α} permettrait, dans les nombreux cas où l'on connaît E_{ln} , de déterminer la valeur de $E_{l\alpha}$ qui est négative dans cette région et ainsi de tracer le réseau E_{α} fonction de A dont on sait qu'il se relève anormalement ⁽⁵⁾ pour les émetteurs lourds naturels et dans la région des terres rares. Un tel relèvement des valeurs numériques de E_{α} semble d'ailleurs se manifester dans toute la classification puisque les quelques valeurs expérimentales dont on dispose sont systématiquement plus élevées que les valeurs théoriques ci-dessus; la valeur numérique du désaccord expérience-théorie serait primordiale pour préciser nos connaissances sur la radioactivité α et sur l'organisation des particules α dans les noyaux, en particulier dans les régions où se manifestent des discontinuités de structure.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la structure fine du rayonnement α de ^{234}U .*

Note de M. **GEORGES VALLADAS**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Étude de la structure fine α de ^{234}U par la technique de la chambre d'ionisation à impulsion. Détermination de l'énergie de la raie α_1 . Mise en évidence d'une seconde raie à environ 170 keV de α_0 .

L'étude des électrons de conversion interne ⁽¹⁾, émis lors de la transition $^{234}\text{U} \xrightarrow{\alpha} \text{I}_0$, et de la structure fine du rayonnement α ⁽²⁾, établissent l'existence d'un niveau d'excitation de $\text{I}_0(^{230}\text{Th})$ à environ 50 keV. Des photons de 53, 93 et 118 keV ont d'autre part été observés ⁽³⁾, ces deux derniers rayonnements pouvant être attribués à la désexcitation d'un ou deux autres niveaux de I_0 . Pour observer ces niveaux, nous avons entrepris l'étude du spectre α de ^{234}U par la méthode de la chambre d'ionisation à impulsion. Comme dans un travail antérieur, nous avons la possibilité de n'enregistrer que les α pour lesquels un électron ou un rayonnement X est détecté, en coïncidence, par un compteur proportionnel disposé dans la chambre ⁽⁴⁾.

Une première source d'uranium naturel, obtenue par évaporation thermique sur une feuille d'aluminium d'environ 1 mg/cm² (source préparée au Laboratoire des techniques nucléaires du Service de Physique nucléaire du Commis-

⁽⁵⁾ CH. N. MARTIN, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 878 et 950.

⁽¹⁾ J. TEILLAC, *Comptes rendus* 230, 1950, p. 1056.

⁽²⁾ F. ASARO, I. PERLMAN, cités dans *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1953, p. 605.

⁽³⁾ P. R. BELL, R. C. DAVIS, J. E. FRANCIS, *ORNL*, 1164 et *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1953, p. 605.

⁽⁴⁾ G. VALLADAS, R. BERNAS, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2230.

sariat à l'Énergie atomique), nous a permis de vérifier l'existence d'une raie de structure fine α à 56 ± 5 keV de la raie principale. L'intensité de cette raie est d'environ 23 pour 100 désintégrations.

Des mesures sans coïncidence relatives à une autre source enrichie en ^{234}U , obtenue au séparateur d'isotopes de Châtillon ⁽⁵⁾, nous conduisent à envisager l'existence d'une raie à environ 150 keV de α_0 de ^{234}U (fig. 1 a). Cette raie peut s'interpréter, comme nous allons le montrer, en supposant que I_0 présente un niveau d'excitation à 170 keV, niveau se désexcitant par les γ de 118 et 53 keV

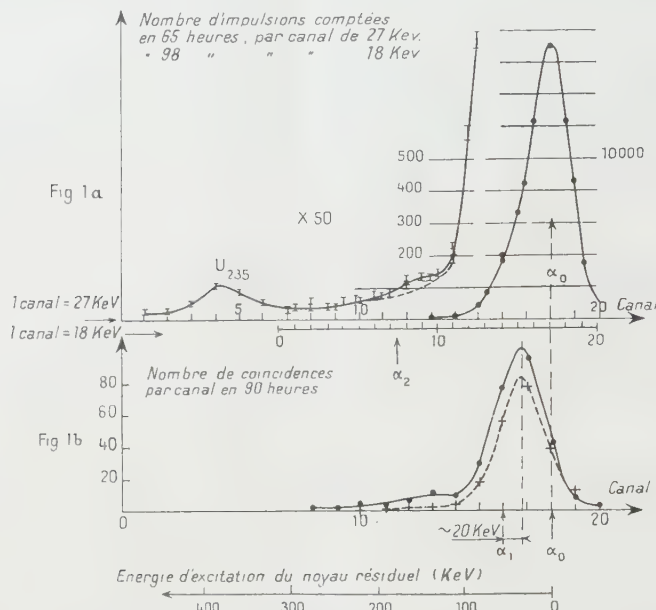


Fig. 1 a. — Source enrichie en U_{11} . Intensité : ~ 600 α/h . Mesures sans coïncidence.

Fig. 1 b. — Source U naturel. Intensité : ~ 350 α/h . Mesures en coïncidence. Écran de 9 mg/cm² d'aluminium entre source et compteur. La courbe en pointillés correspond à une mesure analogue concernant la raie α_1 de U_{11} .

déjà cités. En effet, le γ de 53 keV est très converti ⁽⁴⁾ et un électron sur deux environ dissipe son énergie dans la chambre, ce qui entraîne un déplacement de la raie. Ce déplacement est de l'ordre de 20 keV, comme le montrent des mesures en coïncidence avec les photons X (L ou M) accompagnant les électrons de conversion. La figure 1 b représente ces mesures, effectuées en interposant un écran d'aluminium de 9 mg/cm² entre la source utilisée et le compteur, pour absorber ces électrons. D'autre part, la conversion L ou M du γ de 118 keV doit se manifester par une raie satellite qui se confond pratiquement avec α_0 .

La raie à 150 keV de α_0 dont nous venons de parler apparaît sur la figure 1 b. En effet, bien que la fréquence des coups comptés dans la région correspondante

⁽⁵⁾ R. BERNAS, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 34.

soit très faible (environ un coup toutes les trois heures), nous avons admis que les coups comptés ne sont pas tous d'origine parasite. Pour le montrer, nous avons représenté sur la même figure, en effectuant le décalage convenable, les mesures effectuées dans les mêmes conditions sur la raie α_1 de ^{238}U (courbe en pointillés). Enfin, d'autres mesures en coïncidence, effectuées sur une source de ^{234}U enrichie, plus intense, font également apparaître une raie vers 150-160 keV.

Si l'on identifie le photon de 93 keV avec le rayonnement X accompagnant la conversion dans la couche K du γ de 118 keV, l'ordre de grandeur du coefficient de conversion correspondant est donné par le rapport des intensités des photons de 93 et 118 keV : la valeur trouvée est 0,5, d'après ⁽³⁾, et le γ de 118 keV serait alors quadripolaire électrique ⁽⁶⁾. Par ailleurs, la systématique des premiers niveaux des noyaux paires-paires ⁽⁷⁾ conduit à supposer que le γ de 53 keV serait également quadripolaire électrique. L'intensité théorique de α_2 , déduite des intensités des γ de 53 et 118 keV ⁽³⁾ et, entre autres, des coefficients de conversion dans la couche L de ces deux rayonnements ⁽⁸⁾, serait alors 3 à 4 %₀₀. Cette valeur correspond bien à la valeur que nous attribuons à α_2 sur la figure 1 a, en tenant compte de la raie satellite.

Ces résultats et l'interprétation que nous venons d'en faire apporteraient une confirmation partielle à l'hypothèse de Aage Bohr touchant les deux premiers états excités de I_0 ⁽⁹⁾.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination expérimentale de la relation parcours-énergie des émulsions « nucléaires » de compositions variées. Comparaison des pouvoirs de ralentissement de ces émulsions.* Note ^(*) de MM. **LÉOPOLD VIGNERON** et **GEORGES PHILBERT**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'émulsion C_2 normale, à 82,8 % d'halogénures, et les émulsions diluées, à 73,3 % et 65,5 % d'halogénures ont été comparées. Les parcours α observés sont identiques aux parcours calculés par ailleurs et justifient la méthode de calcul suivie. Une table des pouvoirs relatifs de ralentissement de l'émulsion C_2 par rapport aux deux autres est donnée pour les protons et les α .

Les émulsions « nucléaires » Ilford C_2 et G_5 sont les plus couramment utilisées. Pour différentes raisons on peut être amené à employer des émulsions moins riches en halogénures; peu de travaux ont été, jusqu'ici, consacrés à leur étalonnage. Par addition de gélatine à l'émulsion C_2 , la Compagnie Ilford

⁽⁶⁾ B. I. SPINRAD, L. B. KELLER, *Phys. Rev.*, **84**, 1951, p. 1056.

⁽⁷⁾ M. GOLDBABER, A. W. SUNYAR, *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 906.

⁽⁸⁾ H. GELLMANN, B. A. GRIFFITH, J. P. STANLEY, *Phys. Rev.*, **83**, 1952, p. 944.

⁽⁹⁾ A. BOHR, *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 717.

^(*) Séance du 9 décembre 1953.

nous a préparé deux émulsions spéciales. Voici la composition pondérale des émulsions employées :

Émulsion C_2 normale : halogénures 82,8 %, gélatine 17,2 % ⁽⁶⁾;

Émulsion ($C_2 - 2\times$) : halogénures 73,3 %, gélatine 26,7 % ⁽⁶⁾;

Émulsion ($C_2 - 3\times$) : halogénures 65,5 %, gélatine 34,5 % ⁽⁶⁾.

Dans ces émulsions, imprégnées d'émetteurs α naturels, nous avons mesuré le parcours moyen R , l'écart-type δ de la distribution des parcours individuels autour de R . Voici, exprimés en microns, nos résultats expérimentaux (la dernière décimale est incertaine) :

TABLEAU I.

Parcours expérimentaux.

Émetteur.....	E (MeV).	$R(C_2)$.	$R(C_2 - 2\times)$.	$R(C_2 - 3\times)$.	$\delta(C_2)$.	$\delta(2\times)$.	$\delta(3\times)$.
Thorium.....	3,98	14,7 ₂	15,8 ₂	16,3 ₁	0,5 ₀	0,6 ₀	0,7 ₆
U I.....	4,20	15,5 ₅	16,8 ₃	17,3 ₈	0,6 ₀	0,7 ₄	0,8 ₂
U II.....	4,76	18,5 ₂	20,2 ₈	21,1 ₆	0,6 ₉	0,7 ₅	0,9 ₁
Po.....	5,298	21,8 ₁	23,5 ₉	24,9 ₈	0,7 ₀	0,8 ₁	0,9 ₀
Th C.....	6,054	26,5 ₁	29,1 ₆	30,4 ₃	1,0 ₀	1,1 ₃	1,2 ₀
Th C'.....	8,776	46,1 ₇	50,9 ₃	54,5 ₆	1,2 ₀	1,6 ₀	1,6 ₄

La fluctuation relative des parcours est plus grande pour les émulsions appauvries $2\times$ et $3\times$, cela est dû, probablement, à une densité de grains moins forte au début des traces :

En collaboration avec M. Bogaardt, l'un de nous avait précédemment donné une méthode de calcul de la relation parcours-énergie ⁽¹⁾ : on tient compte de la composition chimique et on introduit dans le calcul les potentiels d'ionisation, I , donnés par Mano. L'accord avec l'expérience, dans le cas de l'émulsion C_2 , avait été observé ⁽¹⁾ ⁽²⁾ dans l'intervalle $0,1 \text{ MeV} < E_p < 8 \text{ MeV}$.

Par la suite, pour étendre encore la zone de validité du calcul, M. Bogaardt et B. Koudijs ont, d'après l'abondant matériel expérimental disponible, recalculé les potentiels d'ionisation I pour les éléments légers H, C, N, O, S de l'émulsion ⁽³⁾; pour les éléments lourds, Br, Ag, I, Bogaardt ⁽⁴⁾ a défini et calculé des « potentiels empiriques », J , qu'il y a lieu, dans les calculs, de substituer aux potentiels d'ionisation I .

Le but de la présente Note est de vérifier que l'accord signalé ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽⁵⁾ entre les parcours calculés et les parcours expérimentaux n'a pas lieu d'une façon fortuite dans le cas de l'émulsion C_2 . La façon dont les points expéri-

⁽¹⁾ M. BOGAARDT et L. VIGNERON, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 652.

⁽²⁾ L. VIGNERON et M. BOGAARDT, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 941.

⁽³⁾ *Physica*, **18**, 1952, p. 249.

⁽⁴⁾ *Thèse*, Utrecht (Pays-Bas), 1953.

⁽⁵⁾ M. BOGAARDT et B. KOUDIJS, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 1129.

mentaux du tableau I viennent se placer exactement sur les trois courbes calculées par MM. Bogaardt et Koudijs ⁽⁶⁾ montre que la méthode de calcul donne, dans tous les cas, un accord absolument excellent avec les déterminations expérimentales.

Du tableau I on peut déduire, pour les α , les pouvoirs relatifs de ralentissement des émulsions utilisées. Pour les avoir également pour les protons, rappelons la relation $R\alpha(3,971 \text{ E}) = 0,9928 R_H(E) + \text{constante}$.

La constante est voisine de $0,4 \mu$ dans l'émulsion C_2 ⁽¹⁾, nous ne l'avons pas déterminée pour les émulsions $2 \times$ et $3 \times$; de toute façon, on ne commet pas d'erreur sensible en calculant les rapports des parcours des protons sans en tenir compte; d'autre part, ces rapports varient lentement et on peut assimiler $3,971 \text{ E}$ à 4 E . Nous obtenons finalement (les dernières décimales étant incertaines) :

TABLEAU II. — *Pouvoirs relatifs de ralentissement des diverses émulsions.*

$E\alpha (\text{MeV}) \dots\dots$	4	5	6	7	8	9	(10)	(11)	(12)
$E_p (\text{MeV}) \dots\dots$	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	(2,50)	(2,75)	(3,00)
$\frac{R(C_2)}{R(C_2 - 2 \times)} \dots\dots$	0,923	0,916	0,913	0,911	0,908	0,906	0,903	0,901	0,898
$\frac{R(C_2)}{R(C_2 - 3 \times)} \dots\dots$	0,898	0,873	0,863	0,856	0,850	0,843	0,840	0,833	0,830

Les valeurs pour $E\alpha = 9, 10, 11, 12 \text{ MeV}$ ont été obtenues par extrapolation, ce qui est légitime car les pouvoirs de ralentissement varient de façon régulière dans cette zone; au contraire, pour $E\alpha < 4 \text{ MeV}$, les pouvoirs de ralentissement subissent des variations rapides [de nombreux électrons des éléments lourds cessent alors de « participer au ralentissement » ⁽⁷⁾ cet effet ne peut être le même pour des concentrations différentes en halogénures], il n'est donc pas légitime d'extrapoler du côté $E\alpha < 4 \text{ MeV}$.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux, récemment publiés, de Lees, Morisson et Rosser ⁽⁸⁾. Leurs points expérimentaux s'étendent de $E_p = 1,335 \text{ MeV}$ à $E_p = 8,90 \text{ MeV}$. Pour une émulsion G_5 appauvrie, à 73,1 % d'halogénures, ils trouvent un pouvoir relatif de ralentissement égal, dans la limite des erreurs expérimentales, à celui que nous obtenons pour l'émulsion $C_2 - 2 \times$, à 73,3 % d'halogénures. Pour une émulsion G_5 encore plus appauvrie (57,8 % d'halogénures) ils trouvent, comme il est normal, un pouvoir relatif de ralentissement plus faible que celui que nous obtenons pour l'émulsion $C_2 - 3 \times$ (65,5 % d'halogénures).

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1678.

⁽⁷⁾ L. VIGNERON, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 145.

⁽⁸⁾ *Proc. Phys. Soc.*, 66, 1953, p. 13.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul de la relation parcours-énergie pour diverses compositions d'émulsions photographiques. Comparaison avec des déterminations expérimentales.* Note (*) de MM. MAARTEN BOGAARDT et BOB KOUDIJS, présentée par M. Frédéric Joliot.

De nouvelles valeurs des potentiels d'ionisation I , et l'introduction des « potentiels empiriques », J , permettent de calculer la relation énergie-parcours dans les émulsions de composition chimique variée. Des déterminations expérimentales de parcours de rayons α sont en excellent accord avec les résultats du calcul.

M. Bogaardt et L. Vigneron ⁽¹⁾ ont donné une méthode pour calculer la relation parcours-énergie des particules ionisantes : pour chaque constituant du mélange ralentisseur, en introduisant les potentiels d'ionisation de G. Mano ⁽²⁾ dans la formule de H. A. Bethe ⁽³⁾, on calcule une contribution partielle au ralentissement; ces contributions sont ensuite ajoutées et une intégration donne $R = f(E)$. Un cas particulier (protons dans l'émulsion Ilford C₂) avait été traité jusque $E = 8$ MeV, en bon accord avec l'expérience ⁽⁴⁾.

Mais, dans le cas des éléments lourds, l'emploi des potentiels d'ionisation ne convient pas parfaitement. En effet, quand l'énergie décroît, pour tenir compte d'une plus faible efficacité des électrons K dans le freinage, il faut introduire dans la formule de H. A. Bethe un terme correctif C_K , calculable théoriquement ⁽⁵⁾. Il faudrait aussi introduire des corrections C_L et C_M mais on ne sait pas les calculer; la formule de Bethe perd donc sa validité rigoureuse. On peut cependant continuer à l'utiliser comme formule empirique donnant des résultats satisfaisants dans un domaine d'énergie donné, à condition de remplacer les valeurs I des potentiels d'ionisation par des valeurs empiriques un peu différentes, J .

Pour les éléments lourds, nous avons déterminé ⁽⁴⁾ les valeurs des « potentiels empiriques », J . Pour les éléments légers, il nous a paru utile ⁽⁵⁾ de recalculer les I d'après diverses publications expérimentales. Voici ces valeurs, en électrons-volts

$I(H).$	$I(C).$	$I(N).$	$I(O).$	$I(S).$	$J(Br).$	$J(Ag).$	$J(\text{iode}).$
17,5	75	76	96	197	425	556	600

Ces valeurs ont permis de calculer la relation $R = f(E)$ dans l'émulsion C₂ jusque 11 MeV, en parfait accord avec l'expérience ⁽⁶⁾.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 652.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 319 et *Ann. Phys.*, **11**, 1934, p. 407.

⁽³⁾ M. S. LIVINGSTON et H. A. BETHE, *Rev. Mod. Phys.*, **9**, 1937, p. 245.

⁽⁴⁾ M. BOGAARDT et B. KOUDIJS, *Physica*, **18**, 1952, p. 249.

⁽⁵⁾ M. BOGAARDT, *Thèse*, Utrecht, 1953.

⁽⁶⁾ M. BOGAARDT et B. KOUDIJS, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 1129.

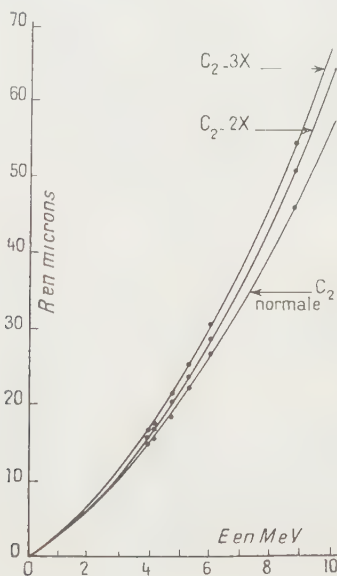
Nous avons repris ce calcul pour diverses émulsions Ilford :

1° C₂ (gélatine 17,2 %, halogénures 83,8 %); 2° C₂ — 2× (gélatine 26,7 %, halogénures 73,3 %); 3° C₂ — 3× (gélatine 34,5 %, halogénures 65,5 %).

Voici ⁽⁷⁾, en gramme par centimètre cube, leur composition élémentaire détaillée.

	Teneurs en grammes par centimètre cube.							
	H.	C.	N.	O.	S.	Br.	Ag.	Iode.
C ₂	0,056	0,27	0,067	0,27	0,010	1,34	1,85	0,052
C ₂ — 2×...	0,065	0,38	0,112	0,28	0,007	0,96	1,32	0,037
C ₂ — 3×...	0,070	0,44	0,136	0,29	0,006	0,74	1,02	0,029

Les courbes de la figure représentent les relations $R=f(E)$ que nous avons calculées. Nous avons porté également les points expérimentaux de MM. L. Vigneron et G. Philbert ⁽⁸⁾ : ils se placent parfaitement sur les courbes.



L'accord précédemment observé pour l'émulsion Ilford C₂ n'est donc pas fortuit : la méthode de calcul utilisée permet, dans tous les cas, d'obtenir la relation $R=f(E)$ sans qu'un étalonnage expérimental soit nécessaire. Elle s'appliquera pour toutes les émulsions nouvelles, y compris celles chargées de Li, Be, Bi, etc.

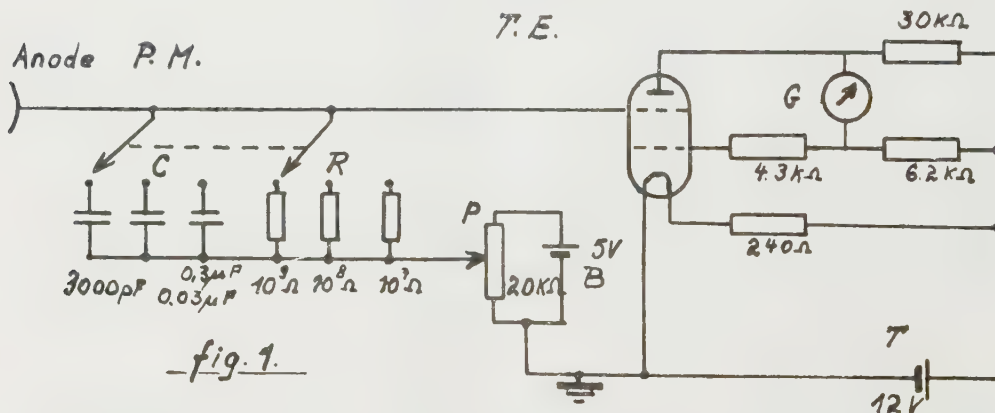
⁽⁷⁾ Communication privée du Dr Waller, Ilford Ltd.

⁽⁸⁾ *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1675.

RADIOACTIVITÉ. — *Une nouvelle technique de mesure de l'activité de composés marqués avec des émetteurs de β mous.* Note de MM. **JEAN-CLAUDE ROUCAYROL** et **ERICH OBERHAUSEN**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une technique simple et peu coûteuse de mesure relative des activités β au moyen des scintillations engendrées dans un milieu liquide est décrite; elle utilise un photomultiplicateur et une lampe électromètre avec un système passeur d'échantillons d'un type un peu particulier; sa linéarité, sa fidélité et sa sensibilité sont satisfaisantes.

Les mesures d'activité relative de composés marqués avec des émetteurs de β mous sont en général laborieuses; la technique nouvelle qui consiste à les dissoudre dans une solution susceptible de scintiller sous l'action de leur rayonnement puis à mesurer la lumière émise avec un photomultiplicateur simplifie beaucoup le problème. Néanmoins jusqu'à maintenant la plupart des auteurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ soucieux de diminuer le bruit de fond du système avaient utilisé non pas un mais deux photomultiplicateurs dont les impulsions respectives n'étaient enregistrées que si elles survenaient en coïncidence. La méthode était bonne mais l'appareil compliqué et onéreux. Aussi avons-nous pensé qu'il était possible d'imaginer un dispositif plus simple et moins coûteux; celui que nous décrivons ci-dessous nous paraît réunir les conditions requises.



Au point de vue électrique il est essentiellement constitué d'un photomultiplicateur P. M. dont on mesure le courant avec un tube électromètre bigrille T. E. D'après la figure 1 on peut comprendre qu'un choix conve-

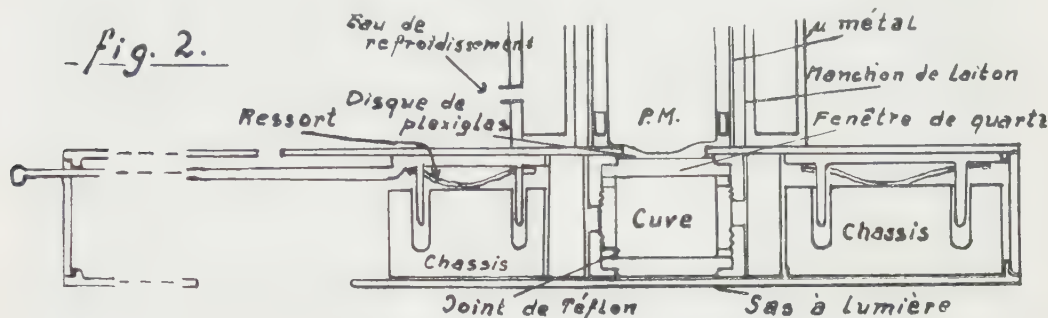
⁽¹⁾ RABEN et BLOEMBERGEN, *Science*, 114, 1951, p. 363.

⁽²⁾ HAYES, HIEBERT et SCHUCH, *Science*, 116, 1952, p. 140.

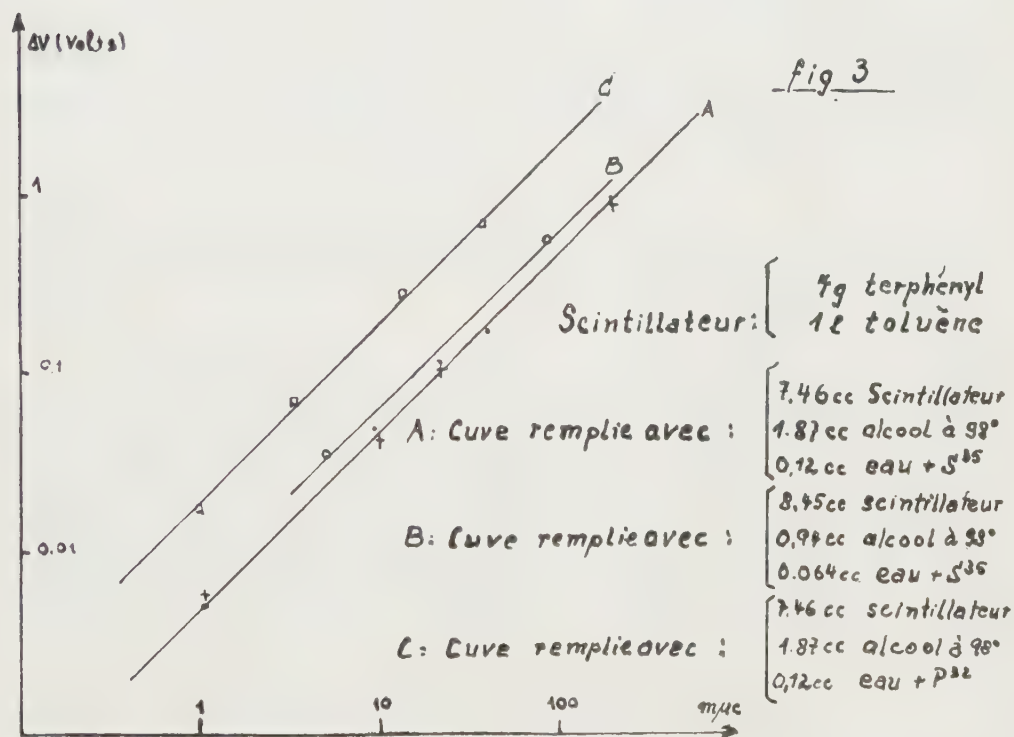
⁽³⁾ BLUH et TEREINTIUK, *Nucleonics*, 10, n° 9, 1952, p. 48.

⁽⁴⁾ ROUCAYROL, *Science*, 118, 1953, p. 493.

nable de la constante de temps RC permette d'atténuer les fluctuations du potentiel de grille dues à celles du courant anodique, qu'avec la batterie B en dérivation sur le potentiomètre P on compense la chute de tension



moyenne produite par le courant d'obscurité aux bornes de R, qu'enfin les variations éventuelles de la tension T ne fassent pas dévier le galvanomètre G ⁽⁵⁾.



Au point de vue mécanique il est essentiellement constitué d'une cuve à fenêtre de quartz qu'entraîne un châssis mobile dans une sorte de sas à

⁽⁵⁾ ROGOZINSKI, *Techniques générales du laboratoire de physique*, 2, p. 168; C. N. R. S.

lumière. Dans une position du châssis on peut soit introduire soit retirer la cuve de l'appareil tandis que dans l'autre on mesure sa radioactivité.

Les dilutions portées en abscisses ont toutes été vérifiées avec un compteur cloche de Geiger-Müller à fenêtre de mica d'épaisseur inférieure à 2 mg/cm². Les voltages portés en ordonnées sont tirés d'un étalonnage donnant la déviation du galvanomètre en fonction du potentiel de grille. Enfin les lectures n'ont été faites qu'après avoir laissé pendant quelques minutes l'échantillon devant le photomultiplicateur afin d'éviter tout effet thermique.

Toutes les courbes de la figure 3 montrent que ΔV croît proportionnellement à l'activité du mélange fluorescent quels que soient la dureté du rayonnement et le mélange utilisé. On remarquera que nous mesurons des activités de l'ordre de 10^{-9} Curies que l'isotope radioactif soit accompagné d'entraîneur (³²P) ou pas (³⁵S). La double série de points correspondant à A établit plus particulièrement la fidélité de la technique. Nos expériences confirment qu'on peut augmenter le rendement lumineux d'un mélange soit en changeant les proportions relatives de ses constituants (A et B) soit en le complétant.

Il est légitime de penser que cette technique applicable au ³⁵S convient également pour le ¹⁴C, isotope d'importance biologique toute particulière, puisque leurs rayonnements sont à peu près identiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de certains composés protecteurs sur la dégradation des solutions de polymères par les rayons γ .* Note de M. MANFRED FOX, présentée par M. Frédéric Joliot.

On connaît actuellement un nombre considérable de composés qui peuvent protéger les animaux contre l'action létale des rayons X à condition d'être injectés avant l'irradiation (¹). Un parallèle a pu être établi entre leur action *in vivo* et *in vitro* en étudiant leur influence sur la dégradation radiochimique des solutions de l'acide polyméthacrylique dans l'eau (²). Cette dégradation dans le système aqueux ne se produit qu'en présence d'oxygène, aussi a-t-on pensé quelle était due aux radicaux HO₂ qui sont formés dans l'eau irradiée en présence d'air (³)



La dégradation des polymères par irradiation γ dans les solvants non

(¹) Z. M. BACQ et A. HERVÉ, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belg.*, **17**, 1952, p. 13.

(²) P. ALEXANDER et M. FOX, *J. Chim. Phys.*, **50**, 1953, p. 415.

(³) P. ALEXANDER et M. FOX, *Nature*, **170**, 1952, p. 1022.

aqueux comme le chloroforme et le tétrachlorure de carbone n'a aussi été observée qu'en présence d'oxygène ⁽¹⁾.

La présente étude a été entreprise avec l'intention de trouver un rapport entre les mécanismes responsables des effets trouvés dans ces deux systèmes. C'est ainsi que nous avons étudié l'effet de certains composés sur la dégradation des solutions diluées de polystyrène dans le chloroforme.

La viscosité de la solution de 2 % de polymère a été mesurée avec un viscosimètre de type Ostwald. La dégradation était exprimée en % par la chute du temps d'écoulement par rapport au temps d'écoulement avant l'irradiation. Les rayons γ utilisés étaient émis par une source de ^{60}Co de 27 curies, l'intensité était de 26 roentgen/mn. Dans ces conditions, une dose d'environ 30 000 r produit une chute du temps d'écoulement de 27-30 %.

De nos résultats expérimentaux on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les agents protecteurs sont dans la plupart des cas aussi efficaces dans le chloroforme que dans le système aqueux, sauf pour les composés allyliques qui protègent mieux dans le système aqueux [voir ⁽²⁾].

2° On peut distinguer deux groupes d'agents protecteurs :

a. Les composés qui contiennent des atomes H mobiles parmi lesquels on trouve les phénols dont le β -naphthol qui est le composé le plus efficace trouvé jusqu'ici (voir tableau) et certaines amines. Les composés —SH sont moins actifs qu'on pourrait le penser d'après leur efficacité comme agents de transfert dans les réactions de polymérisation.

b. Les composés organiques ayant la structure $-\text{S}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \end{smallmatrix}$ ou $\text{S}=\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \end{smallmatrix}$, par exemple des dérivés de la thiourée, les dithio-carbamates et des dérivés thiuram.

3° On peut supposer qu'il y a deux mécanismes différents par lesquels les deux groupes de protecteurs peuvent réagir. Le groupe a ne protège pas ou seulement partiellement contre le post-effet. Ce post-effet (c'est-à-dire une dégradation qui se poursuit après l'irradiation) que l'on trouve normalement dans ce système [voir ⁽¹⁾] est également observé lorsque les protecteurs du groupe a sont présents pendant l'irradiation même quand la protection contre la dégradation immédiate est complète. Par contre, ce post-effet disparaît lorsqu'on effectue l'irradiation en présence de protecteurs du deuxième groupe.

L'utilisation des protecteurs permettrait donc de distinguer la dégradation qui se produit pendant l'irradiation de celle qu'on trouve après irradiation et d'obtenir ainsi des indications sur le mécanisme de la dégradation.

Nous avons groupé dans le tableau suivant les effets de protection de quelques composés typiques étudiés. Les valeurs pour le post-effet sont données à titre indicatif, le post-effet n'étant pas très reproductible.

(1) L. A. WALL et M. MAGAT, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 308.

Composé	Dégradation (*)			
	immédiatement après arrêt de l'irradiation		après 16 h à 40°	
	1,0.10 ⁻³ M.	5,0.10 ⁻³ M.	1,0.10 ⁻³ M.	5,0.10 ⁻³ M.
Alcool allylique.....	94	68	—	54
β-naphtol.....	0	0	182	79
α-Phényléthylamine.....	96	28	153	107
Aniline.....	44	0	—	64
Octyl mercaptan.....	61	20	—	132
Méta-tolyl thiourée.....	58	0	0	0
Diéthyl dithiocarbamate de diéthyl d'ammonium.....	65	0	0	0
Disulfure de tétraméthyl thiuram....	29	9	0	0

(*) La dégradation est exprimée comme le rapport en pour cent de la chute de la viscosité en présence et en absence de l'agent protecteur.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une nouvelle méthode d'étude de certains effets physicochimiques de l'irradiation dans les piles : la mesure de l'absorption hertzienne des solides.* Note (*) de M. FRANCIS DUHAMEL, M^{me} MARIE FREYMANN et M. RENÉ FREYMANN, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait ⁽¹⁾ que l'irradiation à la pile de semi-conducteurs a notamment pour effet de créer ou de modifier les défauts de réseau de ces solides. Pour étudier ces effets on avait utilisé jusqu'ici diverses techniques : mesures de conductivité ⁽¹⁾ en fonction de la température (procédé qui peut présenter l'inconvénient de modifier le produit examiné); mesures d'absorption dans les spectres visible ou ultraviolet ⁽²⁾; chaleurs spécifiques ⁽³⁾; susceptibilité magnétique ⁽⁴⁾, etc. Par des données expérimentales préliminaires, nous nous proposons de montrer ici (dans le cas particulier d'un échantillon donné d'oxyde de zinc) que la mesure de l'absorption hertzienne offre un procédé de choix pour ce genre de recherches : au lieu de mesurer un seul nombre, on détermine les positions et intensités des diverses bandes d'un spectre; en outre, cette technique s'applique à l'examen de poudres (opaques dans le spectre visible), sans aucun traitement préalable.

Dans des publications antérieures ⁽⁵⁾, on a montré la possibilité d'étudier, par absorption hertzienne, les défauts de réseau créés lors du traitement de ZnO à haute température : des déplacements et variations d'intensité des

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ K. LARK-HOROVITZ, *Semiconducting materials* (1 vol., 1951; Butterworths Scient. Publ. Londres), p. 47; F. SEITZ, *Imperfections in nearly perfect crystals* (1 vol. 1952, Wiley), p. 3.

⁽²⁾ G. MAYER et J. GUÉRON, *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. 204.

⁽³⁾ P. H. KEESOM, K. LARK-HOROVITZ et N. PEARLMAN, *Science*, **116**, 1952, p. 630.

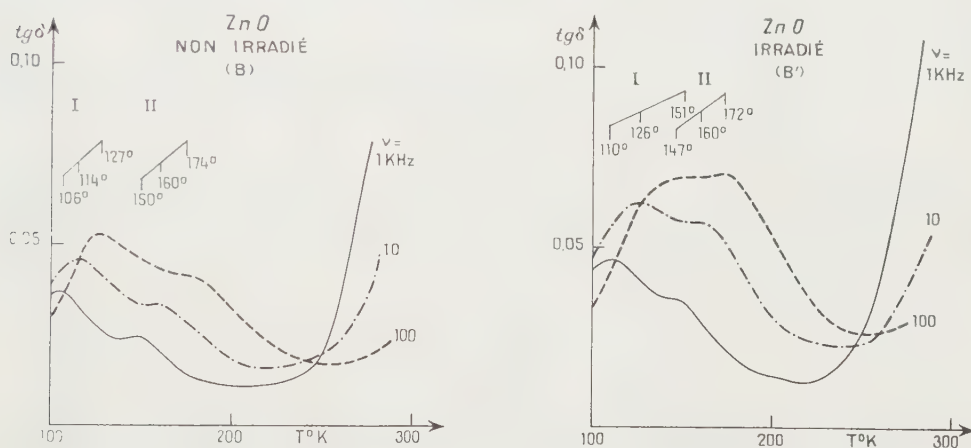
⁽⁴⁾ J. D. CLELLAND et J. J. DONOGHUE, *J. Appl. Phys.*, 1953, p. 963.

⁽⁵⁾ M. FREYMANN et R. FREYMANN, *J. Phys.*, **13**, 1952, p. 589; *ibid.*, **14**, 1953, p. 203; *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1256; *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1970.

bandes de Debye permettent de mettre en évidence, d'une façon très sensible, les modifications afférentes à ces défauts.

Ces premières observations nous ont conduit à mesurer l'absorption, entre 0,2 et 1000 kHz de quatre échantillons (A, A', B, B') de ZnO provenant tous d'un même composé commercial dit « pur » (préparé par oxydation du zinc). A est le composé commercial non traité; B le même composé traité 6 h à 1160°C (en creuset fermé) puis refroidi brusquement à 20°C. A' et B' sont les composés correspondants irradiés à la pile de Chatillon, à raison de $1,81 \cdot 10^{16}$ neutrons/cm² (6).

Pour le produit non traité thermiquement, A', l'irradiation n'a pas produit d'effet appréciable (l'absorption hertzienne reste très faible). Par contre, l'échantillon B', traité thermiquement, puis irradié, a subi des modifications diélectriques notables.



La figure permet de comparer les pertes ($\text{tg } \delta$) à 1, 10 et 100 kHz pour le produit irradié B' et celui, non irradié B. On note la présence de deux régions d'absorption Debye (I et II) : Pour le produit non irradié, l'absorption pour la région I, située vers les basses températures est nettement plus intense que pour la région II. Au contraire, pour le produit irradié, l'intensité de la composante II s'est fortement accrue et la composante I apparaît nettement déplacée.

Malgré la difficulté technique résultant du chevauchement des composantes I et II, la représentation $\text{Log } \nu_c - 1/T$ utilisée précédemment (5) permet de préciser l'effet de l'irradiation. C'est ainsi que la pente de la droite correspondante donne l'énergie d'activation U des défauts de réseau; on peut ainsi étudier les divers niveaux d'énergie du solide, le peuplement de ces niveaux étant donné par l'intensité des bandes de Debye.

(6) Une irradiation préliminaire dix fois plus faible n'avait produit, sur les propriétés diélectriques, qu'un effet légèrement supérieur aux erreurs expérimentales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polymérisation en phase homogène ou hétérogène : acrylonitrile en solution dans la diméthylformamide*. Note (*) de M^{me} ANNETTE PRÉVOT-BERNAS, présentée par M. Jean Cabannes.

Quelques travaux ont été récemment consacrés à la polymérisation en phase hétérogène [(¹) à (³)]. Les premiers auteurs [(¹) à (⁵)] ont été amenés à la constatation qualitative que la précipitation du polymère dans le milieu réactionnel conduisait à une augmentation progressive de la vitesse globale; les autres ont de plus cherché à déterminer les constantes de vitesse des réactions élémentaires.

Nous nous sommes, pour notre part, attachés à mettre en évidence, dans le cas de l'acrylonitrile, les aspects de la réaction qui sont liés au phénomène de précipitation.

Conditions expérimentales. — La polymérisation a été amorcée en irradiant les solutions par le rayonnement γ d'une source de radium (275 mc — 0,86 r/mn).

L'acrylonitrile (AN) a été séché sur sulfate de sodium anhydre puis distillé deux fois à la pression atmosphérique juste avant le remplissage des ampoules (É 77,8-78° C); la diméthylformamide (DMF) a été distillée une fois à la pression atmosphérique.

Les solutions à irradier étaient dégazées et distillées sous vide suivant la technique et dans l'appareil déjà décrits (⁵).

La progression de la réaction a été suivie par dilatométrie. Comme la précipitation du polyacrylonitrile à partir d'une solution concentrée en diméthylformamide s'effectuait mal, les mesures dilatométriques n'ont pu être contrôlées par pesée.

Résultats. — De même que Bamford, Barb et Jenkins l'avaient déjà observé dans le cas de la polymérisation thermique catalysée ou photochimique de l'acrylonitrile, la courbe, relative à l'acrylonitrile pur, qui relie le degré de conversion au temps d'irradiation, présente au début une légère courbure. Pour effectuer une comparaison des vitesses relatives à

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(¹) J. ABERE, G. GOLDFINGER, H. NAIDUS et H. MARK, *J. Phys. Chem.*, **49**, 1945, p. 211.

(²) J. PRAT, *Mémor. Serv. Chim. État*, **32**, 1946, p. 319.

(³) E. JENCKEL, H. ECKMANS et B. RUMBACH, *Makromol. Chem.*, **4**, 1949, p. 15.

(⁴) W. I. BENGOUGH et R. G. W. NORRISH, *Nature*, **163**, 1949, p. 325; *Proc. Roy. Soc., A*, **200**, 1950, p. 301.

(⁵) A. CHAPIRO, *J. Chim. Phys.*, **47**, 1950, p. 747.

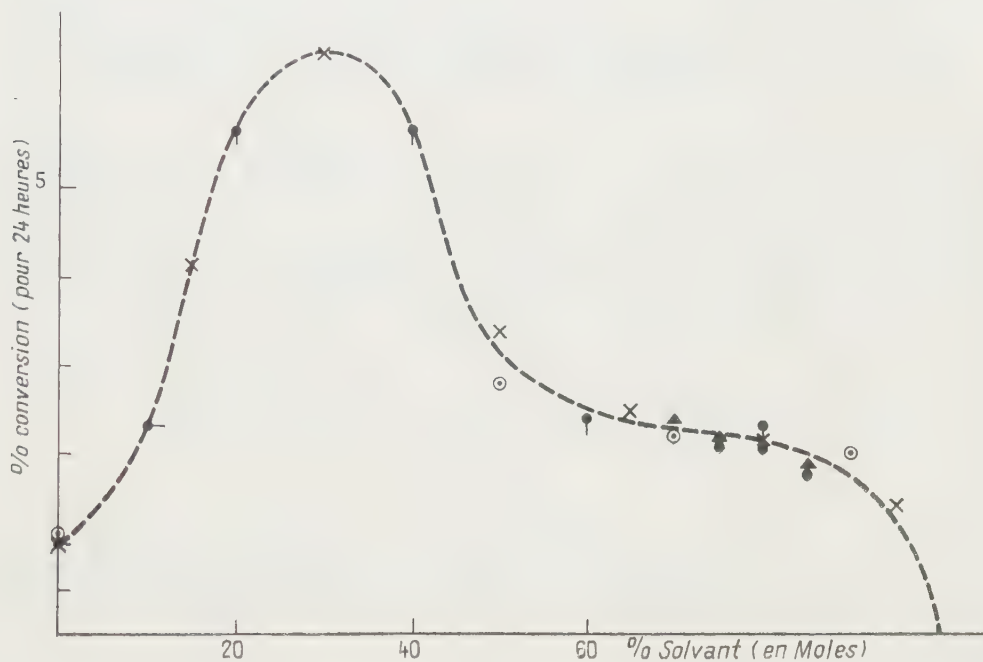
(⁶) J. D. BURNETT et H. W. MELVILLES, *Trans. Far. Soc.*, **46**, 1950, p. 976.

(⁷) CH. BAMFORD, W. G. BARB et A. D. JENKINS, *Nature*, **169**, 1952, p. 1044.

(⁸) CH. BAMFORD, A. D. JENKINS, *Proc. Roy. Soc., A*, **216**, 1953, p. 515.

différentes solutions, nous considérerons arbitrairement par la suite la valeur moyenne de la vitesse globale quand le degré de conversion est compris entre 1 et 5 %.

La postpolymérisation est très importante : alors que, dans nos conditions expérimentales, on obtient 1 à 1,1 % de radiopolymère en 24 h, la postpolymérisation consécutive à une radiopolymérisation arrêtée à 6 %, fournit, pendant les premières 24 h, 0,3 % de polymère.



Si l'on polymérise l'acrylonitrile en présence de quantités croissantes de diméthylformamide, on note d'abord, par rapport à l'ampoule témoin d'acrylonitrile pur, une très forte augmentation de la vitesse globale. Puis, pour des solutions contenant plus de 30 moles de diméthylformamide pour 100 moles de mélange, on observe une chute rapide de la vitesse globale, probablement due à une diminution de la vitesse de propagation par adsorption préférentielle du solvant sur le polymère qui apparaît très gonflé.

Pour une solution de 70 % de diméthylformamide (si l'on arrête la réaction au-dessous de 10 % de conversion) et pour des concentrations plus élevées en diméthylformamide, la polymérisation s'effectue en milieu homogène, on n'observe plus alors d'accélération initiale [Bamford et Jenkins ⁽⁸⁾ l'ont déjà souligné] ni aucune postpolymérisation.

Conclusions. — Ces deux effets sont donc bien liés à la formation de polymère précipité. La polymérisation par rayonnement qui ne nécessite

pas l'usage de catalyseur permet ici de rejeter l'hypothèse formulée par Prat selon laquelle l'accélération serait due à la formation d'un complexe monomère-catalyseur.

Tout ce que l'on peut dire c'est que les extrémités actives des chaînes doivent être très masquées, du moins en solution aqueuse, car la vitesse de postpolymérisation ne semble pas affectée par l'addition d'un puissant agent de transfert (cystéine).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Entropie de fusion et allure des courbes cryométriques.*

Note (*) de M. **YVES DOUCET**, transmise par M. Eugène Darmais.

La courbe cryométrique, représentant la variation de l'abaissement molaire en fonction de la concentration exprimée par la fraction molaire du corps dissous, admet à l'origine, une tangente dont la pente est positive si l'entropie molaire de fusion du solvant, non dissociable, est plus grande que 4 cal/degré, et négative pour les composés à symétrie sphérique dont l'entropie de fusion est plus petite que 4 cal/degré. Si le solvant est totalement dissocié en ses ions, le signe de la pente dépend, dans un cas simple, du rapport du nombre d'ions du corps dissous à celui du solvant.

1. *Solvant et corps dissous non dissociés.* — La loi expérimentale de Raoult qui s'écrit, en fonction de la fraction molaire x_2 du corps dissous,

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{x_2} \right) = \lambda$$

ne donne aucun renseignement sur l'abaissement molaire aux concentrations finies, même pour une solution qui suit la loi tonométrique de Raoult à toutes concentrations.

Il faut utiliser l'expression

$$\log x_1 f_1 = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \Delta c f(T)$$

dans laquelle x_1 est la fraction molaire du solvant, f_1 son coefficient d'activité, L sa chaleur molaire de fusion à la température de fusion T_0 , et T la température d'équilibre de la phase liquide (solution) avec la phase solide (solvant pur).

Traçons la courbe cryométrique $(\Delta t/x_2) = f(x_2)$ en solution diluée. Pour cela développons en série les deux membres de l'expression ci-dessus. Posons $\lambda = (RT_0^2/L)$ et $S = (L/T_0)$, on trouve que la pente de la tangente à la courbe est, à l'origine ($x_2 = 0$ et $f_2 = 1$),

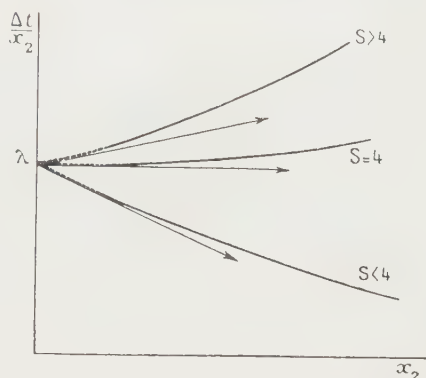
$$\frac{d}{dx_2} \left(\frac{\Delta t}{x_2} \right)_0 = \lambda \left(\frac{1}{2} - \frac{R}{S} \right).$$

(*) Séance du 9 décembre 1953.

Elle est positive si $S > 4$, ce qui est le cas général. Par exemple pour le benzène on a, avec $S = 8,46$ cal/degé,

$$\frac{\Delta t}{x_2} = 65,4 + 17,4x_2 + 10,1x_2^2.$$

Sur une liste de 150 solvants organiques utilisés par différents auteurs nous en avons trouvé seulement 11 dont l'entropie de fusion est plus petite que 4 cal/degé. Parmi les plus connus citons le cyclohexanol, l'urée, le camphre. Ce sont des molécules à symétrie sphérique. Ainsi il se trouve que l'allure de la courbe cryométrique est en relation avec la forme moléculaire du solvant.



2. *Solvant et corps dissous totalement dissociés.* — La formule de Schröder-Van Laar doit être remplacée par celle de Haase (¹)

$$\sum_{\beta}^n \nu_{\beta} \text{Log } x_{\beta} + \nu_1 \text{Log } f_1 = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \Delta c f(T).$$

Les ions du solvant comprennent les espèces β, γ communes avec celles du corps dissous, et les sortes $\delta \dots \omega$ distinctes. Dans le cas particulier d'une solution idéale (sel fondu) ou d'un solvant dont le coefficient d'activité varie peu en solution diluée, le premier membre s'écrit

$$\sum_{\beta}^n \nu_{\beta} \text{Log} \frac{x_1 + \frac{\nu_{\beta}}{\nu_1} x_2}{x_1 + \frac{\nu_2}{\nu_1} x_2}$$

où ν_{β} désigne le nombre d'ions du corps dissous d'espèces communes β, γ et ν_1 le nombre total d'ions de la molécule du solvant, ν_2 de celle du corps dissous.

Le développement en série, conduit comme précédemment, donne en désignant par ν le nombre des ions du soluté distincts de ceux du solvant et par

(¹) *Z. f. Natur.*, 8 a, 1953, p. 380.

n la somme

$$n = 2\nu - \frac{\nu_2^2}{\nu_1} - \frac{\nu_3^2}{\nu_3} + \frac{\nu_1^2}{\nu_1},$$

l'expression

$$\frac{d}{dx_2} \left(\frac{\Delta f}{x_2} \right)_0 = \nu \lambda \left(\frac{n}{2\nu} - \frac{\nu R}{S} \right).$$

Le solvant étant totalement dissocié, appliquons la règle de M^{lle} Sutra ⁽²⁾, c'est-à-dire $S = 3\nu_1$. Dans le cas particulier où aucun ion n'est commun, la pente à l'origine est positive si

$$\frac{n}{2\nu_2} > \frac{2\nu_2}{3\nu_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\nu_2}{\nu_1} < \frac{6}{7}.$$

Par exemple la tangente à l'origine de la courbe cryométrique du nitrate d'argent ($\nu_2 = 2$) dans le sulfate de potassium ($\nu_1 = 3$) a une pente positive, mais celle du sulfate de potassium dans le nitrate d'argent fondu est négative. Ce qui est d'accord avec l'expérience.

En résumé, quand on exprime la concentration par la fraction molaire, l'inclinaison de la tangente à la courbe cryométrique, menée à l'origine, peut donner des renseignements utiles sur la forme moléculaire d'un solvant organique ou sur la dissociation d'un solvant salin.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Activité superficielle et activité thermodynamique du soufre dans les alliages liquides fer-carbone-soufre*. Note (*) de MM. PAUL KOZAKEVITCH, GEORGES URBAIN et MAX SAGE, présentée par M. Paul Pascal.

Le soufre est très tensioactif dans le système Fe-C-S. A partir de 0,08 % de S environ, le carbone n'est plus adsorbé à la surface des alliages et agit uniquement en faisant augmenter l'activité thermodynamique du soufre, dont le calcul à l'aide de mesures de la tension superficielle est proposé.

Le carbone augmente l'activité thermodynamique du soufre dans le fer et ce fait devrait entraîner une augmentation de son activité superficielle. Nous avons pensé que l'on pourrait proposer une méthode de calcul de l'activité thermodynamique relative de S faisant usage de ce phénomène.

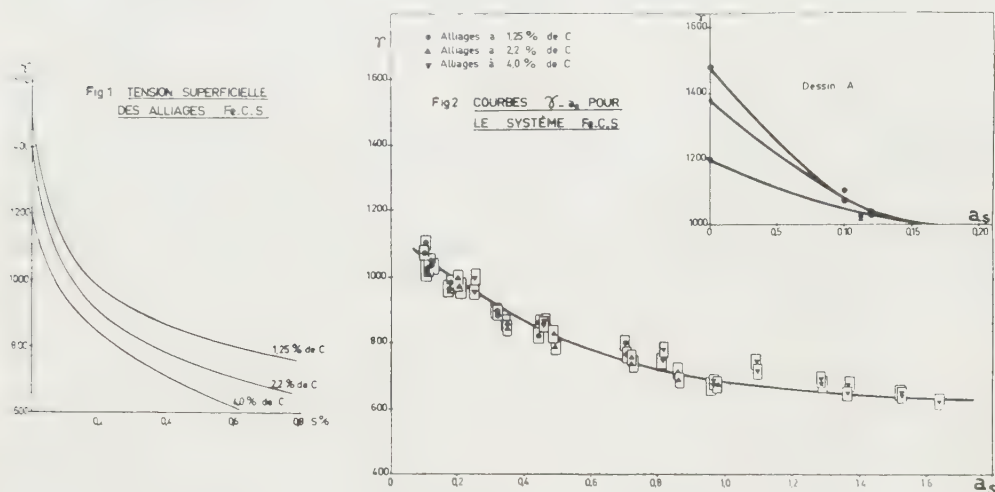
La méthode expérimentale ainsi que les calculs sont restés les mêmes que ceux utilisés dans notre recherche précédente sur la tension superficielle (γ) des alliages Fe-C ⁽¹⁾. Les essais ont été faits sur les alliages à 1,25, 2,2 et 4 %

(2) *Coll. électr. C. N. R. S.*, Paris, 1952.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) P. KOZAKEVITCH, S. CHATEL et M. SAGE, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2064.

de C, la teneur en S variant entre 0,08 et 0,72 %. La dispersion des résultats, à composition chimique constante, ne dépassait pas ± 45 dyne.cm⁻¹. Les résultats sont représentés sur la figure 1, où l'on a porté γ en fonction de S %. On en déduit que le soufre dissous dans les alliages Fe-C est un corps très tensioactif. La couche superficielle se trouve donc fortement enrichie en soufre (Fe S) adsorbé.



On déduit des données de Chipman, Morris et collaborateurs ⁽²⁾, que la variation du coefficient d'activité (f_s) du soufre avec sa concentration ne dépend ni de la température, ni de la présence de C. Le coefficient d'activité relatif ne dépend (jusqu'aux teneurs en S voisines de 0,6 %) que de la teneur en carbone. En nous laissant guider par ces considérations, nous avons calculé les activités a_s de S dans nos alliages à la température des essais en prenant comme état de référence l'alliage à 1,25 % de C et S % \rightarrow 0 à 1450°. Sur la figure 2 sont portées en abscisses les valeurs de a_s ainsi calculées et en ordonnées nos valeurs de γ . Chaque point est au centre d'un rectangle dont les limites suivant les ordonnées sont fournies par les dispersions expérimentales des mesures de γ et les limites suivant les abscisses correspondent aux dispersions des déterminations de a_s . On a pris deux fois l'écart type des distributions observées par ajustement graphique des données expérimentales. On voit bien que les trois courbes, distinctes sur la figure 1, se laissent confondre (à partir de $a_s \sim 0,10$) en une seule, si l'on emploie les activités thermodynamiques du soufre au lieu des teneurs en %.

Il paraît ainsi plausible qu'aux teneurs en S au-dessus de 0,08 ou 0,12 %, selon la teneur en C, le carbone, quoique lui-même légèrement tensioactif ⁽¹⁾,

⁽²⁾ C. V. SHERMAN, H. J. ELVANDER et J. CHIPMAN, *J. Metals, Trans.*, **188**, 1950, p. 334-40; J. P. MORRIS et R. C. BUEHL, *J. Metals, Trans.*, **188**, 1950, p. 317-322.

n'influence le γ qu'en faisant augmenter l'activité thermodynamique de S et sans participer lui-même à la construction de la monocouche. Au contraire, dans les solutions de FeS plus étendues, aux activités égales de S ne correspondent plus les valeurs de γ égales, le carbone pénètre lui-même dans la couche et influence directement le γ . Les courbes s'écartent les unes des autres en éventail (*fig. 2, dessin A*).

En admettant qu'à partir des teneurs voisines de 0,08 % (courbe pour 1,25 % de C), seul FeS est adsorbé, nous avons calculé la surface occupée par 1 atome de S dans la monocouche juste aux environs de l'endroit où les courbes (1,25 et 2,2 % de C) se soudent l'une à l'autre. On trouve $11 \pm 1 \text{ \AA}^2$. Comme l'adsorption maximum, elle aussi, est atteinte à environ 0,08 %, il paraît vraisemblable que les courbes se confondent lorsque la monocouche devient saturée de matière adsorbée. Il s'ensuit également que la surface de 11 \AA^2 correspond bien à l'entassement le plus dense des éléments structuraux adsorbés. La maille de FeS offre deux possibilités logiques pour une couche de FeS avec les atomes de S tournés vers le sein du liquide : $6,1 \text{ \AA}^2$ par atome de S pour la face (001) et $11,1 \text{ \AA}^2$ pour la face (010), valeurs extrapolées à la température d'essai. Notre valeur étant pratiquement identique à celle calculée pour la face (010), il semble qu'effectivement la surface est occupée uniquement par FeS et que le carbone n'entre pas dans la structure de la couche saturée, ce qui paraît naturel, en raison de sa faible activité superficielle et de sa solubilité presque nulle dans le sulfure de fer.

Ces arguments semblent justifier le calcul de l'influence de C sur l'activité de S à l'aide de mesures de la tension superficielle (pour γ égaux, les activités de S sont les mêmes), la méthode n'étant cependant pas identique à celle proposée par A. Goard et E. K. Rideal⁽³⁾ pour le calcul de l'effet de relargage. La méthode nous paraît susceptible d'une généralisation intéressante dans le domaine des alliages pour le calcul des variations de l'activité thermodynamique d'un composant très tensioactif provoquées par un autre composant non ou faiblement tensioactif, mais affectant fortement l'activité du corps à étudier.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la constitution chimique des caoutchoucs partiellement chlorés*. Note de M. MAURICE TROUSSIER, présentée par M. Paul Pascal.

Les caoutchoucs chlorés sont le plus souvent préparés en faisant réagir le chlore gazeux sur la gomme dissoute dans le tétrachlorure de carbone. Chlorés à refus dans ces conditions, ils titrent 65,5 % de chlore et répondent à la formule $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$ proposée par G. Bloomfield⁽¹⁾. R. Alliot⁽²⁾ a montré

(³) *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1668; SVEN PALITZSCH, *Z. Phys. Chem.*, 147, 1930, p. 54; P. P. KOZAKEVITCH et N. S. KOZAKEVITCH, *Z. Phys. Chem.*, 150 A, p. 370.

que ces produits, ainsi que les caoutchoucs un peu moins chlorés (45 à 65 % de chlore), présentent une grande dispersion moléculaire, mais sont homogènes par leur composition chimique et leur structure.

Les caoutchoucs peu chlorés, au contraire, sont constitués, d'après G. J. Van Amerongen et ses collaborateurs ⁽³⁾, par des macromolécules différentes non seulement par leurs dimensions mais aussi par leur composition.

Les travaux résumés dans la présente Note faisant suite à ceux d'Alliot, visent à préciser l'évolution de la composition des caoutchoucs en fonction de leur teneur en halogène.

Divers échantillons ont été préparés par action ménagée du chlore dilué de vingt fois son volume d'azote sur une solution à 1,5 % de caoutchouc dans le tétrachlorure de carbone. Ces opérations sont effectuées en deux heures environ à 25° C. La quantité approximative de chlore à mettre en jeu pour obtenir un produit de titre donné est calculée à partir des réactions proposées par Bloomfield ⁽¹⁾. Les produits obtenus sont fractionnés par additions successives d'alcool méthylique à leurs solutions toluéniques et la teneur en chlore de chaque fraction déterminée par semi-microanalyse selon la méthode de Parr ⁽⁴⁾.

L'étude d'échantillons à 9,2, 17,4, 26, 28,3, 36, 38,5 et 44 % de chlore (titre moyen) nous apporte les résultats suivants :

Les quatre premiers échantillons sont fortement hétérogènes dans leur composition chimique, mais contiennent tous une fraction 1 titrant de 32 à 33 % de chlore à côté de produits souvent fort peu chlorés. D'autre part, les premières fractions représentent respectivement 12,6, 32,4, 61 et 72 % du produit total pour des échantillons titrant globalement 9,2, 17,4, 26 et 28,3 % de chlore. En extrapolant graphiquement ces résultats en fonction du titre moyen des caoutchoucs partiellement chlorés correspondants, nous constatons que vers 34-35 % de chlore, la fraction 1 représenterait la totalité de l'échantillon. Autrement dit, un caoutchouc à 34-35 % doit être de composition sensiblement homogène. Mais les teneurs en chlore des premières fractions laisseraient prévoir l'homogénéité vers 32-33 %. Cette anomalie n'est qu'apparente. En effet, un nouveau fractionnement de ces premières fractions montre qu'elles contiennent toutes des constituants à 34-35 % de chlore et que leur titre moyen légèrement inférieur provient de molécules moins chlorées entraînées au cours du premier fractionnement.

Par contre, ainsi que le montrent les nombres du tableau ci-après, toutes

⁽¹⁾ *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 289.

⁽²⁾ *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 422.

⁽³⁾ G. J. VAN AMERONGEN, C. KONINGSBERGER et G. SALOMON, *J. Polym. Science*, 5, 1950, p. 639.

⁽⁴⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 764.

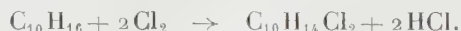
les fractions des produits titrant globalement plus de 35 % de chlore ont des teneurs en halogène sensiblement égales, ce qui démontre leur homogénéité de composition.

Échantillon à 36 % de chlore.		Échantillon à 38,5 % de chlore.		Échantillon à 44 % de chlore.	
Fraction.	% de chlore.	Fraction.	% de chlore.	Fraction.	% de chlore.
1	36,0	1	38,5	1	44,5
2	36,2	2	39,0	2	44,3
3	36,1	3	39,0	3	44,5
4	36,1	4	38,0	4	43,0
5	34,0				

La dernière fraction de ces échantillons est cependant légèrement moins chlorée que les autres. Ceci doit être attribué, tout au moins en partie, à la présence d'impuretés.

De cette étude et des résultats précédemment obtenus par Alliot, il est possible de conclure que les caoutchoucs chlorés, fortement hétérogènes dans leur composition jusqu'à 34-35 % de chlore, deviennent ensuite sensiblement homogènes.

Notons que le titre, 34,6 % de chlore, correspond à un atome de chlore fixé par enchaînement isoprénique (en C_5) du caoutchouc, et que conformément au mécanisme proposé par Bloomfield ⁽¹⁾ il caractérise aussi la fin du premier stade de la chloration,



ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la diffusion des ions à travers les revêtements métalliques électrolytiques.* Note (*) de M. **JEAN ROYON**, transmise par M. Eugène Darmois.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, on a exposé une méthode d'étude des propriétés des revêtements métalliques électrolytiques fondée sur la diffusion d'ions radioactifs provenant du métal sous-jacent à travers les pores du revêtement dans une solution d'un sel de ce même métal de base.

On a ainsi été amené à définir la notion de « temps de passage » : temps nécessaire pour qu'apparaisse en solution une radioactivité décelable.

On a vu que, dans le cas de revêtement de chrome sur cuivre, il existait une loi expérimentale reliant le « temps de passage » à l'épaisseur du revê-

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) M. BONNEMAY, H. MAKRAM et J. ROYON, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 955.

tement, de la forme

$$\ln T = Ae + B,$$

T, temps de passage; e , épaisseur; A et B, indépendant de e .

On a entrepris une étude analogue pour les revêtements de cuivre en utilisant comme métal support du cuivre pur car ce métal s'irradie très bien.

On a utilisé un bain de cuivrage classique dont la composition est la suivante :

Sulfate de cuivre	200 g/l
Acide sulfurique	50 g/l

Pour avoir un dépôt de bonne qualité, il est nécessaire de faire l'électrolyse à une température de 65° et à une densité égale à 10 A/dm².

On immerge les éprouvettes de cuivre cuivré dans une solution de sulfate de cuivre et l'on suit la radioactivité de la solution : on obtient des courbes d'activité isotopique où l'on représente la variation de l'activité de la solution toutes corrections faites, en fonction du temps qui ont l'aspect donné sur la figure 1, on constate que l'activité n'apparaît qu'au bout du temps T pour croître ensuite régulièrement.

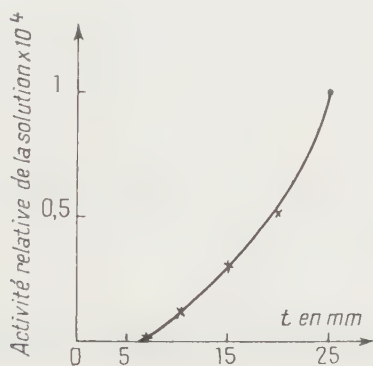


Fig. 1.

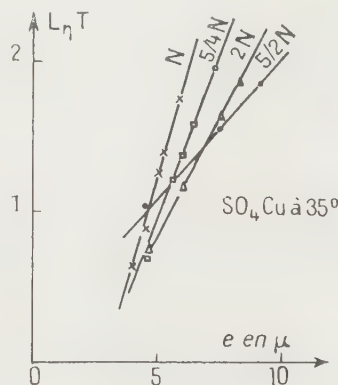


Fig. 2.

Si l'on étudie la façon dont varie ce temps de passage en fonction de l'épaisseur du revêtement, on observe qu'il croît très vite, et si l'on trace des courbes en portant en ordonnées le logarithme du temps de passage en fonction de l'épaisseur du revêtement, on obtient des droites visibles sur la figure 2.

On voit donc que la loi expérimentale trouvée dans le cas des revêtements de chrome sur cuivre et celle trouvée dans le cas cuivre sur cuivre ont la même forme et s'expriment par

$$\ln T = Ae + B.$$

A et B étant dépendants de la température et de la concentration de la solution diffusante et de la nature du métal de revêtement.

D'autre part, H. Makram ⁽²⁾ a trouvé que le terme A dans le cas chrome sur cuivre était une fonction linéaire de l'inverse de la concentration de la solution.

De même, dans le cas du cuivre, les expériences faites à 35° montrent que l'on observe une variation semblable (fig. 3).

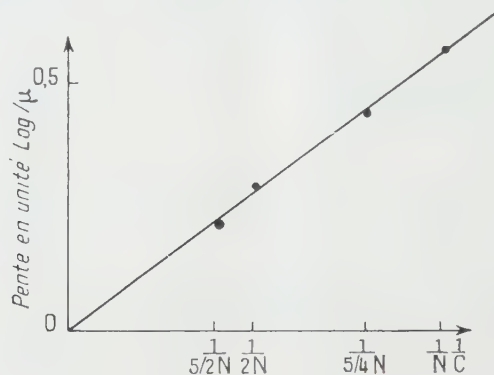


Fig. 3.

En résumé, les caractères du phénomène de diffusion à travers les revêtements semblent qualitativement les mêmes quand on passe, pour un même métal sous-jacent, des dépôts de chrome aux dépôts de cuivre.

RADIOCHIMIE. — *Possibilité du microdosage du carbone dans les composés organiques par la réaction nucléaire $^{12}_6\text{C} (d, n) ^{13}_7\text{N}$.* Note de M. PIERRE SÛE, présentée par M. Frédéric Joliot.

Quelques résultats expérimentaux permettent de penser que le microdosage du carbone dans certains composés organiques doit être possible en mesurant directement l'activité du radioazote : les substances organiques étant irradiées et mesurées dans des microtubes en silice.

Récemment ⁽¹⁾ nous avons dosé des traces de carbone dans le fer, l'acier et divers métaux. La méthode consistait à extraire par Kjeldhal le radioazote formé dans la réaction $\text{C}(d, n)\text{N}$. Des expériences ont montré que le microdosage du carbone, dans certaines substances organiques, doit être possible en comparant, cette fois directement, l'activité d'un témoin à celle des échantillons à doser. Ceux-ci étaient placés dans des microtubes en silice, que l'on fixait sur le porte-cible dans le faisceau extérieur de deutons à quelques centimètres de la fenêtre de sortie.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 920.

⁽¹⁾ PH. ALBERT, G. CHAUDRON et P. SÛE, *Bull. Soc. Chim.*, fasc. 11-12, 1953, p. C. 97.

La radioactivité mesurée totalise les impulsions dues : au fluor radioactif obtenu sur l'oxygène $^{16}_8\text{O}(d, n)^{17}_9\text{F}$, au radiosilicium $^{30}_{14}\text{Si}(d, n)^{31}_{14}\text{Si}$, provenant tous deux du tube de silice, et au radioazote, produit sur le carbone. Les périodes étant assez différentes : $\text{F} = 1,1$ mn, $\text{N} = 10$ mn, $\text{Si} = 2,65$ h, il est possible, en laissant décroître la période courte du radiofluor, de séparer sur la courbe de décroissance les périodes du radioazote et du radiosilicium.

Les tubes de silice obtenus par étirement ont une longueur et un diamètre extérieur, moyens, de 20 mm et $2/10^\circ$ de millimètre; les liquides organiques y sont introduits par capillarité, les substances solides, étant, au préalable, fondues. Scellés aux extrémités, ces tubes résistent très bien à l'irradiation, la goutte initiale de produit s'étant simplement fragmentée dans toute la longueur du tube. Les deutons franchissent la paroi de $5/100^\circ$ de millimètre en moyenne. La masse du composé organique est calculée à partir de son volume mesuré au microscope et de sa densité (poids moyen 100 μg), celle du tube de silice est déterminée à la microbalance moyenne 1,7 mg).

La durée d'irradiation a été choisie arbitrairement égale à 5 mn. Pour la mesure, les échantillons sont placés dans une fine rainure d'un porteur, centré sous un compteur cloche. Les mesures d'activité sont commencées 15 mn après la fin d'irradiation, lorsque l'activité du radiofluor a disparu. Quelques déterminations sont faites au cours des trois heures suivantes afin de pouvoir tracer avec précision la courbe de décroissance du radiosilicium qui sera retranchée de l'activité totale pour obtenir celle du radioazote.

Pour une même masse de carbone, les activités diffèrent en général, car l'intensité du faisceau de deutons varie d'une expérience à l'autre. Afin que le dosage soit réalisable, il faut comparer les activités du radioazote à un même flux de deutons; il est, pour cela, très commode de choisir comme référence l'activité du radiosilicium qui est directement proportionnelle à l'intensité.

Dans les conditions décrites ici, la relation suivante a été déterminée : 100 impulsions de radioazote correspondent à 0,31 μg de carbone, quand 100 μg de silice ont une activité de 100 impulsions par minute (en silicium, 2,65 h). Les valeurs du tableau ci-après ont été calculées.

Les écarts observés ne proviennent pas d'erreurs dans le tracé des courbes de décroissance ou dans la mesure des volumes au microscope, mais des conditions d'irradiation. En effet, dans chacun des essais, l'activité spécifique des 5 à 6 tubes de silice, qui devrait être la même, variait considérablement dans le rapport de 1 à 2. S'il est possible d'améliorer les irradiations, nous pourrions attendre une précision plus grande.

En irradiant à saturation la substance organique de façon à obtenir le maximum d'activité, on calcule que l'on pourrait, dans nos conditions

opératoires, détecter $0,015 \mu\text{g}$ de carbone soit $1/100\,000$ de millimètre cube de tétraline. L'activité du radioazote serait de 200 imp/mn, ce qui permettrait de contrôler pendant deux périodes la décroissance du ^{13}N . Il faudrait toutefois que les tubes de silice soient beaucoup plus fins que ceux que nous avons utilisés, afin que l'activité du radiosilicium ne soit pas trop importante vis-à-vis de celle du radioazote, et il y a là une sérieuse difficulté.

Tétraline.		Naphthalène.		Benzène.	
Carbone (μg)		Carbone (μg)		Carbone (μg)	
mis.	trouvé.	mis.	trouvé.	mis.	trouvé.
29	$\left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 32 \end{array} \right\}$	75	96	49	54
—	—	92	$\left\{ \begin{array}{l} 105 \\ 95 \end{array} \right\}$	153	187
98	93	69,2	$\left\{ \begin{array}{l} 55 \\ 58 \end{array} \right\}$	—	—
131	$\left\{ \begin{array}{l} 139 \\ 153 \end{array} \right\}$	153	144	—	—
55	$\left\{ \begin{array}{l} 77 \\ 49 \end{array} \right\}$	—	—	—	—
90	$\left\{ \begin{array}{l} 76 \\ 125 \end{array} \right\}$	—	—	—	—

Par ailleurs, l'activité trouvée sur la silice montre que la section efficace est élevée, ce qui permet d'envisager le dosage du silicium. On calcule qu'à saturation, $0,05 \mu\text{g}$ donnerait à la fin d'irradiation 50 imp/mn. De même, l'activité du radiofluor dû à l'oxygène de la silice est très élevée et sa décroissance peut être suivie pendant 10 à 15 mn, permettant de détecter environ $0,01 \mu\text{g}$ d'oxygène, dont l'activité à la fin d'irradiation serait de 1000 imp/mn.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les barrières de potentiel caractérisant les réactions d'addition en un temps sur les liaisons des chaînes polyéniques comportant un substituant ou un hétéroatome.* Note (*) de M. **ODILON CHALVET** et M^{me} **MONIQUE ROUX**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente O. Chalvet et M. Roux (¹) ont donné les valeurs des contributions des électrons π aux barrières de potentiel lors de réactions de

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(¹) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1521.

Nombre d'atomes de carbone.				Nombre d'atomes de carbone.			
2.	3.	5.	7.	4.	6.	8.	
+2.....	2,074	2,219	X porte 1 électron	3,016	2,786	2,706	Nucléophiles
+1.....	2,248	2,331		3,141	2,885	2,783	
+0,5....	2,411	2,439		3,268	2,982	2,859	
0.....	2,636	2,591		3,472	3,134	2,975	
-0,5....	2,895	2,758		3,760	3,335	3,120	
-1.....	3,139	2,900		4,139	3,537	3,252	
-2.....	3,452	3,068	X porte 2 électrons	5,016	3,786	3,402	
-2.....	3,669	3,283		3,211	2,856	2,742	
-1.....	3,780	3,371		3,411	2,991	2,839	
-0,5....	3,883	3,455		3,589	3,116	2,932	
0.....	4,050	3,591		3,854	3,307	3,073	
-0,5....	4,307	3,786		4,236	3,561	3,249	
-1.....	4,655	4,001	4,757	3,828	3,414		
-2.....	5,509	4,257	6,211	4,160	3,603		
+2.....	2,763	2,643	X porte 1 électron	2,602	2,566	2,557	Radicalaires
+1.....	2,693	2,616		2,523	2,537	2,542	
+0,5....	2,653	2,599		2,487	2,522	2,534	
0.....	2,636	2,591		2,472	2,516	2,530	
-0,5....	2,653	2,599		2,487	2,522	2,534	
-1.....	2,693	2,616		2,523	2,537	2,542	
-2.....	2,763	2,643	X porte 2 électrons	2,602	2,566	2,557	
+2.....	2,499	2,526		2,797	2,636	2,593	
+1.....	2,533	2,540		2,793	2,644	2,598	
+0,5....	2,570	2,558		2,808	2,657	2,607	
0.....	2,636	2,591		2,854	2,689	2,628	
-0,5....	2,736	2,639		2,955	2,749	2,663	
-1.....	2,853	2,691	3,203	2,828	2,704		
-2.....	3,027	2,761	3,796	2,940	2,757		
-2.....	3,452	3,068	X porte 1 électron	5,016	3,786	3,403	Électrophiles
+1.....	3,138	2,900		4,141	3,537	3,251	
+0,5....	2,895	2,758		3,768	3,335	3,119	
0.....	2,636	2,591		3,472	3,134	2,975	
-0,5....	2,411	2,434		3,268	2,982	2,859	
-1.....	2,248	2,331		3,141	2,885	2,784	
-2.....	2,074	2,218	X porte 2 électrons	3,016	2,786	2,706	
+2.....	3,188	2,931		2,383	2,417	2,444	
+1.....	2,978	2,825		2,175	2,296	2,357	
+0,5....	2,812	2,717		2,027	2,197	2,282	
0.....	2,636	2,591		1,854	2,071	2,183	
-0,5....	2,494	2,480		1,675	1,936	2,077	
-1.....	2,408	2,407	1,523	1,828	1,995		
-2.....	2,338	2,336	1,382	1,720	1,911		

substitutions nucléophiles, radicalaires ⁽²⁾ et électrophiles sur un certain nombre de polyènes substitués ou hétéroatomiques; ils complètent ici leur travail par un tableau résumant les mêmes contributions aux barrières de potentiel ou énergie d'ortho-localisation, toujours calculées selon la technique de Wheland ⁽³⁾, mise en jeu lors de réaction d'addition, sur la liaison extrême opposée à X.

Les auteurs ont jugé utile de faire figurer dans le tableau les barrières de potentiel nucléophiles et électrophiles; dans ce premier type d'addition les quatre électrons nécessaires pour former les deux liaisons nouvelles sont fournis par le réactif, alors que dans le deuxième type ils sont fournis par la molécule, certains auteurs admettent de tels mécanismes.

Les remarques de la Note précédente s'appliquent également ici. Dans le même ordre d'idées on a évalué à l'aide d'une méthode due à Brown ⁽⁴⁾ les contributions des électrons π aux barrières de potentiel de réaction d'addition radicalaire en un temps sur les liaisons 7.8 et 5.6 des 5.6 et 7.8-benzacridines. La 7.8-benzacridine possède une énergie d'ortholocalisation de $-3,014 \beta$ elle réagirait donc plus vite vis-à-vis d'un réactif d'addition radicalaire que la 5.6-benzacridine dont l'énergie d'ortholocalisation est de $-3,075 \beta$.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Effet de solvant sur la réactivité des tétraalcoylstannanes à l'égard des acides carboxyliques.* Note de MM. MICHEL LESBRE et RENÉ DUPONT, présentée par M. Paul Pascal.

Les auteurs ont observé des clivages importants des dérivés alcoylés SnR_4 par les acides organiques, au sein de solvants neutres ou faiblement basiques, au sens de Lewis.

Si dans le procédé de Tschugaeff-Zerewetinoff ⁽¹⁾ on remplace l'halogénure de méthyl-magnésium par un autre organométallique moins réactif (stannanes, plombanes ou zinciques) ⁽²⁾, on obtient pour le dosage de l'hydrogène mobile des valeurs trop basses, mais suffisamment définies pour permettre d'établir une échelle de réactivité desdits composés.

⁽²⁾ Par extension du cas des substitutions le terme radicalaire est adopté ici lorsque chacun des atomes du réactif formant une nouvelle liaison avec l'hydrocarbure est supposé contribuer à l'établissement de cette liaison dans le complexe intermédiaire en fournissant un électron.

⁽³⁾ Voir à ce sujet : BROWN, *Australian J. Sc. Res.*, **2**, 1949, p. 564; CHALVET, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1953.

⁽⁴⁾ *J. Chem. Soc.*, **438**, 1951, p. 1955.

⁽¹⁾ TSCHUGAEFF, *Ber.*, **35**, 1902, p. 3912; ZEREWETINOFF, *Ber.*, **40**, 1907, p. 2023.

⁽²⁾ HAUROWITZ, *Mikrochemie*, **6**, 1929, p. 88.

Ainsi Nelson ⁽³⁾ en 1937 établit qu'à 100° C, l'étain tétraéthyle dissous dans l'oxyde de *n*-butyle ne réagit pratiquement pas sur les composés organiques à hydrogène actif (groupements —COOH, —OH, —SH, —SeH). Dans ce même solvant, Gilman et Nelson ⁽⁴⁾ observèrent par contre des clivages importants du plomb-tétraéthyle, notamment par les thiodérivés et les composés hydroxylés.

Reprenant les expériences de ces auteurs, dans des conditions quelque peu différentes (sans solvant et sur du gel de silice pulvérisé comme catalyseur) nous avons montré qu'en fait les tétraalcoylstannanes symétriques subissent des réactions de clivage assez prononcées de la part des acides carboxyliques les plus dissociés.

Dans l'ampoule de l'appareil classique de Zerewetinoff, on introduit d'une part 0,001 mol de stannane, d'autre part un excès de réactif (50 %) par rapport à la quantité théorique calculée en supposant un clivage total des quatre radicaux, ainsi que 50 mg de lévilité. On balaye alors l'appareil par un courant d'azote purifié, et on immerge l'ampoule dans l'eau bouillante. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on procède à la lecture du volume d'hydrocarbure dans le nitromètre, et l'on ramène aux conditions normales *V* (0,760).

TABLEAU I.

Acides.	Sn(CH ₃) ₄ . Vo(CH ₄). (cm ³).	Sn(C ₂ H ₅) ₄ . Vo(C ₂ H ₆). (cm ³).	Sn(C ₃ H ₇) ₄ . Vo(C ₃ H ₈). (cm ³).	Sn(C ₄ H ₉) ₄ . Vo(C ₄ H ₁₀). (cm ³).
Trichloracétique.....	51,5	48	41,5	38
Dichloracétique.....	41	38	30	21,5
Monochloracétique.....	32	31	28	19,5
Formique.....	—	14,5	8	3,1
Thioglycolique.....	—	11,5	3,2	0,6

L'acide acétique et les thiols ne donnent qu'un clivage imperceptible. Ces résultats font apparaître clairement l'influence négative du solvant dans les expériences des auteurs précités : l'oxyde de *n*-butyle et le dioxane sont des bases de Lewis, qui par leur effet neutralisant sont susceptibles d'atténuer très fortement les réactions de clivage des organométalliques à faible réactivité, comme les stannanes symétriques.

Nous avons donc été amenés à étudier systématiquement l'influence de la basicité des solvants, sur le clivage des dérivés SnR₄. La méthode spectroscopique de Gordy ⁽⁵⁾ permet d'évaluer la constante de basicité : considérant le spectre d'absorption infrarouge des solutions molaires de

(3) *Iowa State Coll. J. Sc.*, 42, 1937, p. 145.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 936.

(5) *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 93 et 8, 1940, p. 170.

deutérométhanol (composé de référence choisi en raison de sa haute solubilité) on observe pour la bande —OD des déplacements $\Delta\mu$ liés à la constante de basicité des solvants par la relation

$$\Delta\mu = 0,0147 \log K + 0,194 \quad (\text{Gordy et Stanford})^{(6)}.$$

Le tableau II résume nos résultats pour l'étain tétraéthyle. Chaque essai étant effectué comme précédemment, mais avec 4 cm³ de solvant, on mesurait le volume d'éthane dégagé en 1 h 30 mn.

TABLEAU II.

Solvant.	$\Delta\mu$.	CHCl ₃ —COOH (cm ³).	H—COOH (cm ³).
Bromure d'éthylène.....	0,0	37,5	13
Oxyde de phényle.....	0,02 (?)	37,5	Hétérogène
Chlorobenzène.....	0,02	36	10
Bromobenzène.....	0,0	36	10,5
<i>m</i> -xylène.....	(?)	35	9,5
Nitrobenzène.....	0,04	34,5	9
Anisole.....	0,10	32,5	6
Acétophénone.....	0,11	20,5	4
Isobutylcétone.....	0,12	16,5	2,5
Oxyde de <i>n</i> -butyle.....	0,16	8	0,5
Oxyde d'isoamyle.....	0,16	8	0,5
Cyclohexanone.....	0,17	7,5	0
Dioxane.....	0,14	5	—

On constate une corrélation nette entre le volume d'éthane dégagé et la basicité du solvant exprimée en $\Delta\mu$. On peut noter que la cyclohexanone dont la constante diélectrique est pourtant plus élevée, donne un clivage bien moins important que l'anisol.

Cette méthode permettrait d'établir de façon simple et rapide le degré de basicité approché d'un solvant.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Série nouvelle de bismuthotartrates cristallisés.*

Note de M. MAURICE GIRARD, présentée par M. Marcel Delépine.

Si l'oxyde d'antimoine fournit facilement avec les bitartrates alcalins des complexes cristallisés dont le type est l'émétique ordinaire C₄H₃O₇SbK, 1/2 H₂O, par contre il ne semble pas que, dans le cas du bismuth, on ait pu isoler les émétiques correspondants à l'état cristallisé.

Un nombre important de combinaisons tartrobismuthiques ont cependant été décrites, mais la plupart paraissent correspondre à des sels doubles ou à des mélanges, plutôt qu'à des composés définis.

Dans le cadre limité de dérivés bismuthotartriques analogues à l'émétique, c'est à dire présentant la liaison complexe du bismuth avec les groupes oxhydrilés de l'acide tartrique, on peut résumer les acquisitions actuelles de la façon suivante :

Il existe un complexe bismuthotartrique $C_4H_3O_7Bi, nH_2O$, découvert par A. Rosenheim et W. Vogelsang ⁽¹⁾ et dont la technique de préparation a été minutieusement décrite par M. Picon ⁽²⁾. Ce dérivé possède une réaction acide; neutralisé par les alcalis, il fournit des solutions aqueuses stables.

Il peut fixer, dans certaines conditions, une nouvelle molécule d'acide *d*-tartrique pour former un composé cristallisé $(C_4H_6O_6)(C_4H_3O_6)Bi, 3H_2O$, insoluble dans l'eau.

Traités par l'ammoniaque, les deux complexes précédents mono- et ditartro-bismuthiques, conduisent l'un et l'autre au même sel monoammoniacal cristallisé, insoluble dans l'eau $C_4H_2O_6BiNH_4$.

Quant à la recherche de sels alcalins (K, Na), elle a jusqu'ici abouti, soit à l'obtention de solutions sirupeuses incristallisables ⁽³⁾, soit à la précipitation par l'alcool de produits amorphes dont la teneur en bismuth est variable (35 à 42 %, *Pharmacopée anglaise*, 1949).

A. Schwarzenberg ⁽⁴⁾ a prétendu avoir isolé un composé cristallisé de formule $C_4H_2O_6BiK$, mais la préparation de ce dernier n'a pu être reproduite par les différents auteurs ⁽⁴⁾, qui l'ont tentée.

Nous avons réussi à préparer de nouveaux sels complexes en employant deux méthodes différentes.

1° On part d'acide *d*-tartrique plus ou moins salifié par un alcali; on le fait réagir avec des formes variées d'oxyde ou d'hydroxydes de bismuth.

2° On part du complexe acide bismuthotartrique, et on étudie dans quelles conditions il peut donner des sels amorphes ou cristallisés.

Les mesures polarimétriques effectuées pour la première méthode montrent l'existence en solution de bismuthotartrates possédant un pouvoir rotatoire gauche élevé, variable avec la concentration, et une dispersion α_i/α_j voisine de 2,20. La déviation est proportionnelle à la quantité de bismuth entrée dans le complexe. Le rapport Bi/TH_2 peut s'élever jusqu'à 1 et au delà. La valeur du pH joue un rôle capital; les émétiques bismuthiques sont du type « complexe imparfait » et présentent une zone de stabilité entre les pH 6 et 7.

Le tartrate de bismuth employé dans la seconde méthode est considéré comme un acide; cependant son spectre infrarouge ⁽⁵⁾ ne présente pas la fréquence du groupement $C=O$; il ressemble beaucoup au contraire à celui

⁽¹⁾ *Z. anorg. Chem.*, **48**, 1906, p. 205.

⁽²⁾ *J. Pharm. Chim.*, (8), **5**, 1927, p. 8.

⁽³⁾ P. REVEL, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Strasbourg, 1934.

⁽⁴⁾ *Ann. Chem. Pharm.*, **61**, 1847, p. 244.

⁽⁵⁾ En cours de publication avec J. Lecomte.

de l'émétique, indiquant peut être une liaison entre Bi et les deux carboxyles de l'acide tartrique. Nous avons étudié la neutralisation de ce complexe par divers agents alcalins : soude N, Na_2CO_3 , HNaCO_3 , acétates alcalins. L'emploi de ces derniers nous a permis d'obtenir :

a. une dissolution facile sans altération de l'acide, et la préparation de solutions stables à pouvoir rotatoire gauche élevé [nous avons pu faire passer le pouvoir rotatoire de -47° (³) à -290° pour la raie jaune du mercure]. L'alcool précipite de ces solutions des produits ayant très sensiblement toujours la même constitution $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{BiM}$, $n\text{H}_2\text{O}$, et très solubles dans l'eau, tout au moins lorsqu'ils viennent d'être préparés; *b.* une transformation par déshydratation, *en solution aqueuse concentrée*, des produits dissous, très solubles, hydratés et amorphes, en sels peu solubles, anhydres et cristallisés de formule $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{BiM}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{NH}_4, \text{pyridine}$).

La série nouvelle des émétiques bismuthiques cristallisés peut être représentée par la formule $\text{COO}-\text{CHO}-\text{CHO}-\text{COOM}$ qui en fait les sels



d'un acide anhydrotartrobismuthique, comparable à l'« anhydride tartro-antimonieux » de J. Bougault (⁶), et dont les sels, du type de l'émétique ordinaire, ne sont connus que sous une forme hydratée.

Conclusion. — Le complexe acide tartrobismuthique est capable de donner, dans certaines conditions, deux séries de sels : des composés hydratés et amorphes, très solubles dans l'eau, et des composés anhydres cristallisés et peu solubles, qui constituent les éléments d'une série nouvelle.

Analyse. — $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{BiK}$, trouvé %, C 12,04; H 0,58; O 24,27; TH_2 38,1; Bi 52,82; K 9,78; calculé %, C 12,18; H 0,51; O 24,36; TH_2 38,07; Bi 53,04; K 9,89.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{BiNa}$, trouvé %, C 12,48; H 0,46; O 25,05; TH_2 38,8; Bi 55,0; Na 6,15; calculé %, C 12,69; H 0,52; O 25,39; TH_2 39,6; Bi 55,3; Na 6,08.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{BiLi}$, trouvé % TH_2 41,5; Bi 57,2; Li 1,8; calculé % TH_2 41,43; Bi 57,73; Li 1,93.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6\text{BiC}_5\text{H}_5\text{N}$, trouvé % TH_2 34,5; Bi 48,0; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 17,3; calculé % TH_2 34,56; Bi 48,15; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 18,17.

Diagrammes de rayons X. — Exemple $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{BiK}$:

ti	i	f	ti	m	m	i	i	f	m
5,77	4,19	3,99	3,77	3,44	3,27	2,90	2,71	2,59	2,46
m	m	m	f	tf	tf	tf	ti	tf	m
2,33	2,194	2,117	2,058	1,993	1,966	1,860	1,825	1,738	1,689
f	i	tf	tf	m	m	i	f	f	
1,634	1,605	1,533	1,510	1,434	1,394	1,263	1,230	1,214	

(⁶) *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 585.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature des sulfures de vanadium résultant de l'action du sulfure d'ammonium sur le vanadium pentavalent en solution.*Note de M. **GUISLAIN GAUDEFROY**, présentée par M. Paul Lebeau.

Depuis la publication de Berzelius sur les sulfures de vanadium, l'unique étude expérimentale relative au comportement d'une solution de métavanadate d'ammonium vis-à-vis d'un sulfure alcalin est, à notre connaissance, celle de Kay ⁽¹⁾.

L'existence d'un sulfure S_3V_2 est généralement admise ⁽²⁾, bien que certains auteurs la contestent ⁽³⁾. Si, en ce qui concerne la voie sèche, l'individualité des sulfures tels que S_3V , S_3V_2 et S_2V_2 , est reconnue, on ne sait, par contre, rien de précis sur le ou les sulfures qui sont susceptibles de prendre naissance par voie humide, soit que les formules annoncées soient insuffisamment établies, soit que les composés obtenus, contenant des proportions importantes d'oxygène, aient été parfois considérés comme des oxysulfures ⁽⁴⁾.

Il nous a donc paru utile de déterminer la nature des produits de la sulfuration du vanadium par voie humide.

Lorsqu'on mélange une solution de sulfure d'ammonium avec une solution de métavanadate d'ammonium, selon les conditions de concentration, on obtient tantôt un précipité brun (α), tantôt une solution rouge homogène (β).

Le précipité (α) après lavage à l'acétone et chauffage à 200° dans le vide, donne du tétr oxyde V_2O_4 exempt de soufre; il s'agit donc d'un produit d'hydrolyse qui n'apparaît que lorsque la concentration en ions S^{--} est faible; le sulfure d'ammonium intervient alors simplement comme réducteur, et dans le milieu considéré l'ion hypovanadique résultant est insoluble et précipité sous forme d'hydroxyde de vanadyle.

Si, au contraire, on opère avec un excès de sulfure d'ammonium, on transforme intégralement le vanadium en sulfosel, et on obtient une solution (β), qui, par acidification, fournit un précipité noir (γ) contenant, dans certaines conditions, la totalité du vanadium.

Lorsqu'on opère en présence de l'air, comme c'est le cas dans l'analyse chimique courante, on constate que le produit (γ), après dessiccation, renferme toujours des proportions diverses d'oxygène (de l'ordre de 1 %).

(1) *J. Chem. Soc.*, **37**, 1880, p. 728.

(2) WEDEKIND et HORST, *Ber.*, **45**, 1912, p. 262; GERASIMOV, SLUCHANKO et GAMBURG, *J. Fisitcheskoi Khimii*, **13**, 1939, p. 1531.

(3) KLEMM et HOSCHEK, *Z. Anorg. Chem.*, **226**, 1936, p. 359; BILTZ et KÖCHER, **241**, 1939, p. 324.

En opérant à l'abri de l'air la précipitation du sulfure (γ), son lavage, sa dessiccation et sa dissociation thermique, on obtient une substance dont la somme des constituants, vanadium + soufre, est très voisine de 100 %.

Pour faire l'étude du précipité (γ), nous avons préparé plusieurs échantillons que nous avons soumis à un chauffage dans le vide à des températures s'échelonnant régulièrement de 100° en 100° avec détermination quantitative du soufre libéré à chacune de ces températures.

L'analyse des substances provenant de ces traitements a été réalisée par combustion dans un courant d'oxygène; l'anhydride sulfureux formé était oxydé en acide sulfurique par le brome, et l'on terminait par une pesée de sulfate de baryum.

Nous avons été conduit à faire les constatations ci-après :

La teneur en oxygène du précipité (γ), préparé en présence de l'air, est très variable. On ne parvient jamais à une composition fixe; d'autre part, l'ensemble des résultats analytiques montre que l'oxygène s'y trouve sous forme d'oxyde V_2O_5 , lequel est donc l'impureté présente comme produit d'oxydation du sulfure.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'un oxysulfure.

Le précipité (γ), obtenu en l'absence d'air, est constitué par un mélange en proportions variables de soufre et d'un polysulfure S_5V ; après chauffage dans le vide à 200°, le soufre excédentaire est éliminé, et la composition répond toujours sensiblement à la formule S_5V dans laquelle un atome de soufre est très faiblement lié, car ce produit donne la réaction de Garcia-Fernandez ⁽¹⁾, spécifique du soufre libre. La dissociation conduit, à 300°, au polysulfure S_4V pour lequel cette dernière réaction est négative. Ce sulfure S_4V peut être obtenu de la même façon à partir du sulfate de vanadyle au lieu du métavanadate d'ammonium, et c'est également le composé que l'on obtient lorsqu'on épuise au Kumagawa, par le sulfure de carbone, le produit (γ). Ainsi le tétrasulfure de vanadium de voie sèche ⁽²⁾ peut également être obtenu à partir du produit de sulfuration de voie humide.

La dissociation du composé S_4V , à son tour, conduit à 400° au disulfure S_2V , dont le spectre X établi par M. J. Flahaut, est analogue à celui du sélénure Se_2V ; ce sulfure est stable à 400°. Au-dessus de cette température on aboutit au sesquisulfure S_3V_2 identique à celui que l'on prépare habituellement en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le sesquioxyde de vanadium; il perd à son tour du soufre au-dessus de 900° dans le vide.

Nous n'avons, en aucun cas, pu mettre en évidence l'existence du sulfure S_5V_2 .

En résumé, la sulfuration du vanadium par la voie humide conduit à

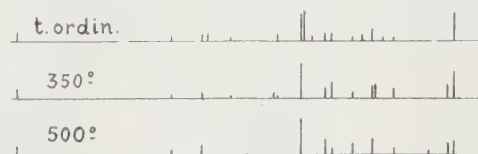
⁽¹⁾ GARCIA-FERNANDEZ, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 344; BRUSTIER et GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1950, p. 1262.

un polysulfure S_5V associé à un excès variable de soufre; ce polysulfure, à son tour, dans des conditions déterminées, peut perdre successivement plusieurs atomes de soufre, et donner le tétrasulfure S_4V , le disulfure S_2V qui n'a encore jamais été signalé, et le sesquisulfure S_3V_2 .

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le métaphosphate de potassium (sel de Kurrol).*

Note de MM. **ANDRÉ BOULLÉ** et **ROBERT JARY**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Le métaphosphate de potassium insoluble dans l'eau appelé sel de Kurrol s'obtient par chauffage à $t < 300^\circ$ de divers phosphates de potassium : PO_4H_2K , $P_2O_7H_2K_2$, $(PO_3K)_3$, $(PO_3K)_4$. Il subit avant de fondre ($F 838^\circ$) des transformations réversibles à 460° et 650° signalées par Pascal ⁽¹⁾ et précisées par l'un de nous ⁽²⁾ au moyen de l'analyse thermique différentielle. Nous avons fait remarquer à l'époque que ces transformations ne correspondaient probablement pas à des changements de structure cristalline. En effet, des trempes même très brutales ne permettaient pas d'isoler les variétés éventuellement stables à haute température; les produits trempés ont toujours le même diagramme X de poudres qui caractérise la seule variété cristalline existant à la température ordinaire. Néanmoins, les vitesses des transformations réversibles pouvaient être suffisamment élevées pour empêcher l'isolement des autres variétés. Aussi, une nouvelle étude a été entreprise pour laquelle nous disposions d'une chambre Unicam de 19 cm permettant le chauffage des préparations à toutes températures (sous vide) jusqu'à $1000^\circ \pm 5^\circ$; la poudre étudiée est contenue dans des tubes en pyrex ou en silice fondue sans qu'il y ait à craindre de réaction, au cours de la pose, entre le métaphosphate et les parois du tube, à condition d'opérer à $t \leq 675^\circ$. Dans ces conditions, le dépouillement des diagrammes X (rayonnement K_α du cuivre) — réalisés à la température ambiante, puis à 300, 400, 500, 600 et 675° — ne révèle pas de changements importants de structure par chauffage, en particulier entre 500, 600 et 675° ; à $t < 500^\circ$ les légères différences observées sont schématisées ci-dessous.



Nous pouvons donc confirmer que les diverses variétés de sel de Kurrol envisagées ⁽¹⁾ ne se distinguent pas par leurs systèmes cristallins et que le diagramme X décrit autrefois ⁽²⁾ correspond — aux faibles modifications signalées

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 35, 1924, p. 1127.

⁽²⁾ BOULLÉ, *Comptes rendus*, 202, 1935, p. 662.

près — à la seule forme cristalline sous laquelle se présente le métaphosphate jusqu'à son point de fusion.

Quant à l'existence des transformations réversibles, elle a été vérifiée par dilatométrie différentielle; la technique employée est celle décrite par Nicol et M^{me} Domine-Bergès ⁽³⁾ dans leur étude sur le frittage. Les produits, sous forme de bâtonnets comprimés jusqu'à 5000 kg/cm², sont soumis à un premier chauffage jusqu'à 750°; sur la courbe enregistrée un accident apparaît à 460° précédant de peu le début du frittage. Après refroidissement, un second chauffage est effectué dans des conditions identiques; sur la nouvelle courbe, les deux accidents à 460 et 650° sont alors visibles; les transformations correspondantes peuvent être considérées d'après les travaux de Jaffray ⁽⁴⁾ comme du second ordre et attribuées à des variations brusques de constantes physiques.

Par ailleurs, Pascal ⁽¹⁾ a observé que certaines solutions salines dissolvent le sel de Kurrol et acquièrent alors une viscosité qui varie avec le traitement thermique auquel le produit a été soumis au préalable. Pour expliquer un tel résultat nous avons envisagé une variation possible du degré de polymérisation du métaphosphate par chauffage; aussi de nouvelles déterminations cryoscopiques ont-elles été entreprises. Dans une étude antérieure ⁽⁵⁾ nous avons formulé des réserves au sujet de l'emploi à son point de transition 32°,38 du sulfate de sodium décahydraté ⁽⁶⁾, dans lequel le sel de Kurrol se dissout légèrement. En effet, dans le cas de corps polymérisés, la méthode est précise seulement pour les phosphates de sodium parce qu'ils ont un ion commun avec le solvant et que l'abaissement mesuré est dû aux seuls ions $(\text{PO}_3)_n$. De plus, les conditions opératoires peuvent entraîner une transformation du métaphosphate : dépolymérisation, hydrolyse, etc...; de nouveaux essais ont montré qu'il en est bien ainsi. Après dissolution du sel de Kurrol dans le sulfate à 32°,3 et refroidissement, le solide est repris par l'eau glacée; il n'y a pas de résidu insoluble et l'addition d'alcool à la solution aqueuse provoque la précipitation sous forme de gouttelettes huileuses d'un phosphate que l'on ne peut considérer comme identique au métaphosphate initial.

Pour remédier à ces difficultés nous avons pensé à utiliser soit des mélanges eutectiques tels que : $\text{NO}_3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$ (F — 2°,9), $\text{SO}_4\text{K}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (F — 1°,52), mais le sel de Kurrol ne s'y dissout pas, soit des solvants anhydres tels que NO_3K fondu (F 336°) vu la stabilité du sel de Kurrol par chauffage. Dans ce dernier cas, il est possible de dissoudre du phosphate et de mesurer un abaissement, mais après expérience la masse saline refroidie se dissout

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1021.

⁽⁴⁾ *Ann. Physique*, 12^e série, 3, 1948, p. 6.

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1029.

⁽⁶⁾ BONNEMAN, *Thèse*, Paris, 1941, p. 74.

entièrement dans l'eau glacée et l'addition d'alcool à cette solution entraîne comme précédemment la précipitation de gouttelettes huileuses.

De telles transformations ne sont pas uniques; si du trimétaphosphate d'argent anhydre — corps bien défini, stable, caractérisé par son spectre X — est ajouté à du nitrate d'argent fondu ($F\ 208^{\circ},6$) ⁽¹⁾, il y a réaction avec dégagement de vapeurs nitreuses; après refroidissement le mélange est dissous par l'eau sauf un résidu de pyrophosphate d'argent $P_2O_7Ag_4$ (facile à identifier par son spectre X) au lieu du trimétaphosphate d'argent attendu.

Malgré leur stabilité thermique les métaphosphates étudiés peuvent être décomposés par les sels hydratés ou anhydres fondus; il est donc impossible, dans ces conditions de déterminer leur degré de polymérisation.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des contraintes sur la transformation martensitique.* Note de M. CHARLES CRUSSARD, présentée par M. Pierre Chevenard.

Des contraintes externes ou internes peuvent perturber la transformation martensitique d'un acier, et en particulier déplacer le point M_s . Ce fait est connu depuis longtemps. Du point de vue quantitatif, il a fait l'objet d'études théoriques récentes ⁽¹⁾; La présente Note développe une théorie plus exacte, où les plaquettes de martensite sont assimilées aux singularités élastiques étudiées par l'école italienne de mathématiques.

Pour calculer l'influence d'une contrainte sur la transformation martensitique, il faut avant tout connaître l'énergie d'interaction entre cette contrainte et les *distorsions internes* qui prennent naissance autour d'une plaquette de martensite et dans celle-ci, lors de sa formation.

Considérons d'abord un volume d'austénite en forme de plaquette très mince, à bords parallèles, d'épaisseur h assez petite pour que l'on puisse négliger l'énergie de distorsion de la plaquette elle-même. Pour transformer ce volume en martensite, il faut le déformer par un cisaillement (de valeur γ) parallèle au plan de la plaquette, dit aussi plan d'habitat, et par une dilatation (de valeur ε) normale à ce plan. Les déformations produites dans l'austénite environnante sont les mêmes que pour une *dislocation*, définie par une *coupure* faite le long du plan médian de la plaquette, limitée à la surface S de celle-ci, et dont les lèvres subiraient un déplacement relatif (dit « vecteur de Burgers » \vec{b}) de composantes γh et εh , respectivement parallèle et perpendiculaire

(1) Le nitrate d'argent maintenu plusieurs heures à 220° ne subit pas de décomposition; aucune perte de poids n'est observée.

(1) S. A. KULIN, M. COHEN et B. L. AVERBACH, *J. Metals*, 4, 1952, p. 661; J. C. FISHER et D. TURNBULL, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 310; J. R. PATEL et M. COHEN, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 531.

au plan d'habitat. Le pourtour de la plaquette constitue la *ligne de dislocation*.

Pour calculer l'énergie d'interaction W que nous cherchons, découpons par la pensée un petit volume Ω de métal, assez grand pour contenir la plaquette de martensite, mais assez petit pour que la contrainte appliquée (qu'elle soit d'origine externe ou interne) puisse y être considérée comme uniforme. Sur la surface Σ du volume Ω , la contrainte appliquée exerce une certaine tension \vec{T} . La création de la dislocation définie ci-dessus, produit de petits déplacements de la surface Σ ; les déplacements exercent un certain travail, en chaque point, contre la tension \vec{T} . L'intégrale de ces travaux, prise sur la surface est précisément l'énergie d'interaction cherchée.

Un théorème dû à G. Colonetti⁽²⁾ permet de réduire cette intégrale prise sur la surface Σ à une autre intégrale prise sur la surface S de la coupure de la dislocation, égale au travail nécessaire pour déplacer les lèvres de la coupure contre la tension que la contrainte appliquée exerce sur le plan de la coupure. Si \vec{t} est cette tension, de composantes τ et σ respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de coupure, il vient

$$(1) \quad W = \int_{(S)} \vec{b} \cdot \vec{t} dS = \int_S (\gamma h \tau + \varepsilon h \sigma) dS = (\gamma \tau + \varepsilon \sigma) V$$

en appelant V le volume de la plaquette.

Passons maintenant au cas d'une plaquette mince, mais d'épaisseur non négligeable. En appliquant la formule (1) avec les valeurs *observées* de γ et ε , on obtient l'énergie d'interaction dans l'austénite entourant la plaquette. Mais une partie de l'énergie d'interaction totale est localisée *dans* la plaquette. Soit γ_0 le cisaillement et ε_0 la dilatation que l'on observerait si la plaquette était isolée à l'état de repos. Pour passer de cet état à l'état réellement observé, il faut dépenser de l'énergie; en présence d'une contrainte appliquée, cette énergie est augmentée d'une quantité $[(\gamma_0 - \gamma)\tau + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\sigma]V$, qui est précisément l'énergie d'interaction localisée dans la plaquette. Au total on voit donc que l'expression de W reste valable pour une plaquette non infiniment mince, à condition de prendre pour γ et ε les valeurs que l'on observerait en dehors de toute contrainte; ces valeurs sont supérieures de 10 à 20 % à celles observées.

Passons enfin au cas d'une plaquette lenticulaire, comme on en observe dans certains aciers à bas point M_s . On peut la considérer comme formée d'un empilement de plaquettes minces en gradins. Au point de vue des contraintes dans l'austénite, cela revient à supposer une série de boucles concentriques de

(2) C. R. Acad. Lincei, 24, 1915, p. 404.

dislocations, que l'on créerait les unes après les autres, en commençant par la plus grande. Comme les boucles ne se croisent pas en cours de ce processus de création, les énergies d'interaction s'ajoutent, en sorte que la formule (1) est encore valable dans ce cas. On démontre ainsi avec une rigueur satisfaisante la formule admise par Cohen sans démonstration.

La formation de glissements plastiques dans l'austénite autour de la plaquette de martensite augmente légèrement l'énergie d'interaction, d'une quantité que l'on pourrait calculer si l'on connaissait exactement ces glissements, en considérant une surface de coupure ramifiée englobant ces glissements. Les glissements et macles de la martensite même n'ont aucune influence sur le calcul de W .

Nous pouvons maintenant calculer le déplacement de la température de formation d'une plaquette (point M_s « local ») sous l'effet d'une contrainte dont les composantes τ et σ , relatives au plan d'habitat ont été définies ci-dessus. Comment introduire l'énergie d'interaction dans l'équation thermodynamique qui détermine M_s ? On peut montrer que cette équation est une condition d'équilibre entre la phase γ non transformée, et les produits de la transformation, l'équilibre devant être réalisé à une température T_1 supérieure à M_s , car la formation d'une plaquette de martensite est adiabatique, et chauffe localement le métal ⁽³⁾ ($T_1 = M_s + T_0$, T_0 étant de l'ordre de 100 à 200°). D'après la manière même dont nous l'avons calculée, l'énergie d'interaction W est un travail contre les forces de liaison extérieures au volume Ω ; on peut donc appliquer la formule de Clapeyron généralisée. D'où la variation de M_s , $\Delta M_s = W T_1 / L$, où W est donné par la formule (1), et L est la chaleur de transformation $\gamma \rightarrow$ martensite à la température T_1 .

Pour calculer le déplacement global de M_s dans un échantillon soumis à une contrainte homogène, on remarquera avec Cohen que la multiplicité des plans de martensite possibles, et la répartition des orientations des grains, font qu'il y en a toujours au moins un orienté dans le sens le plus favorable. Il suffit donc de chercher le maximum *algébrique* de l'expression de ΔM_s . Par exemple, pour une traction uniaxiale, de 10^8 dynes/cm² (1 kg/mm²), en prenant $\varepsilon = 0,05$ et $\gamma = 0,20$, si θ est l'angle de la normale à la plaquette avec la direction de la traction, un calcul de contrainte élémentaire montre que W vaut $10^8 V \cos \theta$ ($0,05 \cos \theta + 0,20 \sin \theta$). Cette expression est maximum pour $\theta = 52^\circ 5'$ et vaut $10^8 V \times 0,116$ C.G.S., soit 0,28 V cal. La valeur de L varie avec l'acier; elle est de l'ordre de 1000 cal/mole, donc L/T_1 de l'ordre de 1,5 cal/mol degré et ΔM_s de l'ordre de 1,5 degré pour 1 kg/mm².

(3) KRISEMENT, HOUDREMENT et WEWER, *Communication Soc. Fr. Métal*, octobre 1953.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Meerwein, Pondorf, Verley; interprétation de son mécanisme, son extension à la réduction des cétones par l'alcool.*
 Note de MM. **GEORGES DARZENS** et **MAXENCE MEYER**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction en cause est une importante méthode d'oxydo-réduction qui permet de réduire un aldéhyde ou une cétone en les alcools correspondants par un alcool qui est oxydé en un aldéhyde ou une cétone. Son intérêt est qu'elle est sans action sur les autres parties des molécules, qu'elle est d'un rendement élevé et économique.

Historique. — En 1876, Zagoumenny montrait que la benzophénone est réduite par une solution alcoolique de potasse à 160°. Berthelot et Haller faisaient une observation semblable pour le camphre et Kerp montrait en 1895 que cette réduction pouvait être réalisée par l'alcool seul à 320°; enfin Ciamician et Silber en 1900 réalisaient la réduction des cétones par l'alcool à la lumière solaire pendant de longs mois ⁽¹⁾.

Aucune de ces méthodes n'a d'intérêt.

Meerwein fit alors la découverte que les alcoolates d'aluminium et de chloromagnésium ont la propriété de catalyser la réaction réversible :



qui se réalise à basse température et donne de bons rendements soit en augmentant l'alcool, soit en éliminant l'aldéhyde par distillation. Il dépose deux brevets le 13 juin 1924 mais ne publia cette réaction qu'en 1925.

Les cétones ne sont pas ainsi réduites de façon appréciable et Meerwein n'a pu y parvenir qu'en entraînant l'aldéhyde par un gaz inerte (H₂ ou N₂) pendant 165 h. Par contre Pondorf réalisa cette réduction par l'alcool isopropylique qui est oxydé en acétone. En cette même année 1925, Verley publia un brevet sur le même sujet qu'il considère comme une réaction d'échange entre fonction alcool et cétone ⁽²⁾.

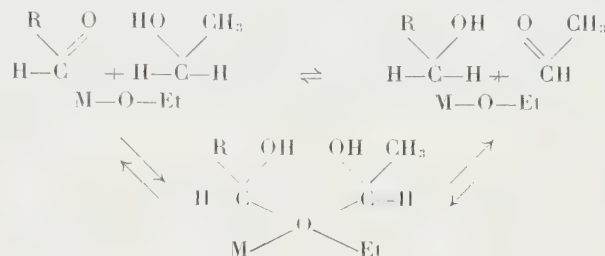
Aucune interprétation satisfaisante n'a été donnée de ce rôle catalytique des alcoolates; nous en donnons ici le mécanisme basé sur la formation intermédiaire d'un dérivé d'oxonium ou l'alcoolate est représenté par : M—O—Et.

Les cétones n'étant pas pratiquement réductibles par l'alcool, nous avons pensé y parvenir par l'addition d'une certaine quantité de Ni Raney qui a

⁽¹⁾ ZAGOUMENNY, *Bull.* (2), 26, 1876, p. 453; *Ann.*, 184, 1877, p. 174; KERP, *Bericht*, 28, 1895, p. 1476; HALLER, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 1105; CIAMICIAN et SILBER, *Bericht*, 33, 1900, p. 2941; 34, 1901, p. 1536.

⁽²⁾ Brevets D. R. P. 432.850 et 437.160; MEERWEIN, *Ann.*, 444, 1925, p. 221; *J. Prakt. Chem.*, 147, 1936, p. 211-226; PONDORF, Brevet D. R. P. 462.895, *Zt. Angew. Chem.* 39, 1926, p. 141; VERLEY, *Bull.*, (4), 37, 1925, p. 537, 871.

la propriété de condenser l'acétaldéhyde en acétate d'éthyle comme l'ont montré Delépine et Moreau ⁽³⁾. L'expérience vient de confirmer cette supposition et il en résulte une nouvelle méthode de réduction des cétones en alcool, donnant un rendement presque théorique.



Mode opératoire. — On commence par préparer du Ni Raney à partir de 10 g d'alliage; on ajoute ensuite une molécule-gramme de la cétone en solution dans 80 g d'alcool absolu. Ce mélange est ensuite porté au bain-marie vers 80° pendant 10 h en agitant fréquemment. La solution est ensuite décantée et distillée pour éliminer l'acétate d'éthyle et l'alcool en excès.

La cétone et son alcool de réduction ayant des points d'ébullition très voisins, il est préférable de benzoyler le mélange par le chlorure de benzoyle et la pyridine puis de séparer la cétone non réduite par distillation ou entraînement à la vapeur. L'augmentation de poids donne d'ailleurs le rendement.

La cyclohexanone, l'acétophénone, la méthylnonylcétone, la méthylheptenone nous ont ainsi donné des rendements de l'ordre de 98,5 %.

Dans ce procédé c'est sans doute la formation d'une certaine quantité d'alcoolate de Ni qui joue le rôle de catalyseur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs de cations sur l'éthylèneglycol, diéthylèneglycol et triéthanolamine.* Note de MM. **EDWARD SWISTAK**, **PIERRE MASTAGLI** et **ZAFIRI ZAFIRIADIS**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent que le traitement aux échangeurs de cations peut se ranger parmi les méthodes de cyclisation.

Nous avons montré dans une Note précédente que les cyclohexanols se déshydratent sous l'action des échangeurs. Dans le cas actuel on remarque que les échangeurs peuvent servir à la cyclisation des glycols et de leurs dérivés pour aboutir aux dioxanes.

(³) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1605.

Les éthanolamines diffèrent par leur structure des diéthylèneglycols puisqu'à la place de l'oxygène c'est l'azote qui relie les carbones. Cependant dans les deux cas, on obtient des résultats similaires.

Partie expérimentale. — 1° 124 g de glycol sont chauffés dans un ballon à distiller de 250 cm³ à 150-165° pendant 5 h avec 12 g d'échangeur et l'on condense les vapeurs dans un récepteur. Le produit recueilli dans le récepteur pendant le chauffage donne après distillation 82 g de dioxane et 39 g d'eau.

L'échangeur reste inattaqué et ne perd pas sa capacité à condition de ne pas conduire la réaction jusqu'à sec.

2° 106 g de diéthylèneglycol avec 10,6 g d'échangeur sont chauffés à 150-165° pendant 5 h.

On obtient après distillation 84 g de dioxane et 20 g d'eau. Là encore le catalyseur est inattaqué.

3° 149 g de triéthanolamine avec 14 g d'échangeur sont chauffés pendant 10 h à 160-180° puis 10 h à 180-220°. Le produit recueilli dans le récepteur pendant le chauffage donne après distillation 52 g de hydroxy-éthylmorpholine et 25 g d'eau. Le reste est une résine non identifiée.

Dans ce cas le catalyseur se détériore et il devient légèrement soluble dans la triéthanolamine. On ne peut s'en servir une deuxième fois.

En résumé, il semble que les échangeurs de cations soient d'excellents catalyseurs de déshydratation interne, spécialement quand il est à prévoir qu'on doit obtenir un cycle comportant six éléments. Nous nous proposons d'étendre ces travaux à d'autres diols pour mettre en lumière les facilités et les difficultés de cyclisation qu'on peut rencontrer avec ces catalyseurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle préparation de diénones bicycliques.*

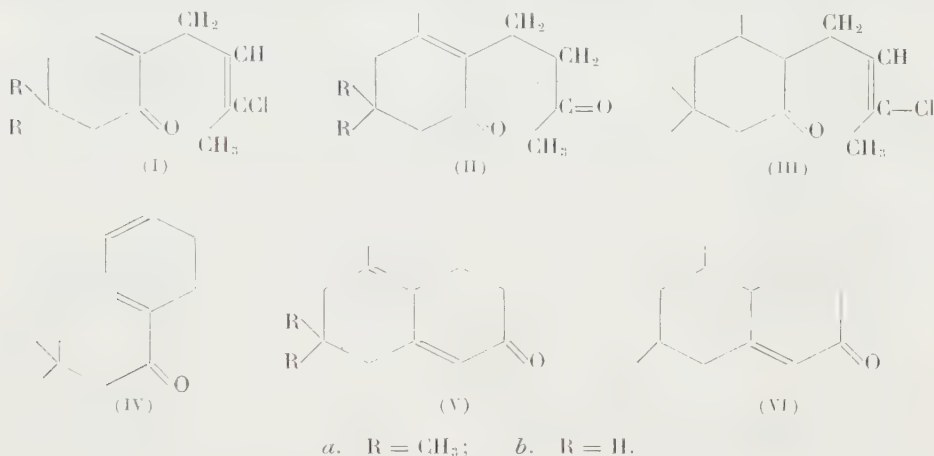
Note de MM. SYLVESTRE JULIA et MARC JULIA, présentée par M. Marcel Delépine.

Des cétones α , β -éthyléniques portant en α un groupe chloro-3 butèn-2 yle sont transformées par l'acide sulfurique en δ -dicétones qui sont facilement cyclisées par le méthylate de sodium.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, nous avons exposé la préparation de la chlorobutényl-isophorone (Ia) et de la δ -dicétone (IIa) avec des rendements respectifs de 50 et 80 %. Par action du méthylate de sodium dans l'alcool méthylique chaud, cette δ -dicétone C₁₃H₂₀O₂ perd aisément une molécule

⁽¹⁾ S. JULIA, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 913.

d'eau pour donner une diénone $C_{13}H_{18}O$; λ_{\max} 303 m μ , $\log \epsilon$ 4,08; avec un rendement de 70 %. Selon les règles de R. B. Woodward ⁽²⁾, la position de ce maximum dans l'ultraviolet serait en accord avec la formule (IV). Une telle cyclisation aurait été possible du fait que les hydrogènes du méthyle nucléaire de la dicétone (II a) sont activés par le carbonyle à travers la double liaison ⁽³⁾. La diénone IV à doubles liaisons endocycliques aurait été thermodynamiquement plus stable que l'isomère (Va) avec doubles liaisons exocycliques ⁽⁴⁾.



Les diènes homoannulaires sont connus pour donner des adduits avec l'anhydride maléique; notre diénone ne donnant pas de combinaison avec ce diénophile, la formule (Va) avec système hétéroannulaire devenait plus probable et a été vérifiée de la manière suivante.

Par hydrogénation catalytique en présence de palladium sur carbonate de calcium dans le méthanol et après absorption d'une molécule d'hydrogène, la diénone (Va) donne une cétone (λ_{\max} 243 m μ , $\log \epsilon$ 3,56) dont la semi-carbazone et la dinitro-2.4 phénylhydrazone sont identiques avec celles de la cétone α , β -éthylénique (VI) obtenue par la méthode suivante. La condensation de la dihydroisophorone avec le dichloro-1.3 butène-2 en présence d'amylate tertiaire de sodium donne une chlorobutényldihydroisophorone (III); $E_{1,5}$ 149°; n_D^{20} 1,4853; semicarbazone, prismes F 137°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, aiguilles jaune F 111° ⁽⁵⁾. Le traitement par l'acide sulfurique

⁽²⁾ J. Amer. Chem. Soc., 63, 1941, p. 1123; 64, 1942, p. 76 (voir la revue d'ensemble de F. KORTE, *Angew. Chem.*, 63, 1951, p. 370).

⁽³⁾ Ce principe de vinylogie est à la base d'une synthèse récente de polycycles: A. ESCHENMÖSER, J. SCHREIBER et S. A. JULIA, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 482.

⁽⁴⁾ W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der org. Chemie*, 1, 1934, p. 72.

⁽⁵⁾ La dihydroisophorone est substituée par les réactifs cationoïdes en position para par rapport au groupement gem-diméthyle, J. M. CONIA, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 910. A notre connaissance, le seul exemple antérieur d'une chlorobuténylation directe de cétone saturée est celui publié par A. R. PINDER et SIR ROBERT ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1224.

concentré froid donne ensuite directement la cétone α , β -éthylénique (VI) dont les dérivés sont identiques avec ceux du produit d'hydrogénation partielle de la diénone (Va).

Pour examiner la généralité de cette nouvelle préparation de diénones, nous avons refait la même série d'expériences à partir de la méthyl-3 cyclohexène-2 one; les produits ainsi obtenus : (Ib); (IIb) : E_{14} 153°; n_D^{18} 1,5052; λ_{\max} 243 m μ , log ϵ 4,08; et finalement la diénone (Vb) présentent des propriétés tout à fait analogues à celles des substances préparées à partir de l'isophorone.

	Cétone.	Semi-carbazone.	Dinitro-2.4 phénylhydrazone.
<i>Chlorobuténylcyclénones.</i>			
(Ia) {	Constantes... (1)	(1)	(1)
	$\lambda_{\max}(\log \epsilon) \dots$ 244 m μ (4,04)	268 m μ (4,41)	385 m μ (4,42)
(Ib) {	Constantes... { E_{13} 146° n_D^{21} 1,5242	F 195° Prismes	F 124° Aiguilles rouges
	$\lambda_{\max}(\log \epsilon) \dots$ 242 m μ (4,07)	267 m μ (4,40)	390 m μ (4,43)
<i>Diénones.</i>			
(Va) {	Constantes... { E_{15} 161° n_D^{19} 1,5542	F 210° Prismes	F 171° Prismes rouge-violet
	$\lambda_{\max}(\log \epsilon) \dots$ { 303 m μ (4,08)	302 m μ (4,52)	407 m μ (4,52) 315 m μ (4,15) 265 m μ (4,21)
(Vb) {	Constantes... { E_{14} 156° n_D^{19} 1,5738	F 196° (6) Paillettes	F 193° Prismes rouge-foncé
	$\lambda_{\max}(\log \epsilon) \dots$ { 302 m μ (4,15)	302 m μ (4,54)	405 m μ (4,46) 315 m μ (4,13) 264 m μ (4,19)
<i>Énone.</i>			
(VI) {	Constantes... { E_{18} 154° n_D^{22} 1,5088	F 207° Aiguilles prismatiques	F 185° Aiguilles soyeuses vermillon
	$\lambda_{\max}(\log \epsilon) \dots$ { 240 m μ (4,18)	270 m μ (4,48)	390 m μ (4,42) 258 m μ (4,26)

Cette méthode sélective d'édification de cycles permet d'obtenir aisément des diénones polycycliques pouvant servir à la synthèse de nombreuses substances naturelles telles que les terpènes et stérols (7).

(6) HARRIES, *Annalen*, 406, 1914, p. 173, indique F 210°.

(7) Quelques diénones polycycliques ont été récemment obtenues par des méthodes différentes : référence (3); A. J. BIRCH, A. R. MURRAY et H. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1945; J. SZMUSZKOWICZ et H. BORN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3351.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tétraméthyl-2.3.3.5 β,β-diméthylvinyl-2 dihydro-2.3 furanne*. Note de M. **MARIAN KOŁOBIELSKI**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ce corps obtenu dans la réduction de l'oxyde de mésityle a été identifié à l'aide de ses produits de dégradation. Certains de ses dérivés ont été préparés.

Le liquide ($E_{11} 71^{\circ}$; $n_D^{15,5} 1,4623$; $d_4^{15,5} 0,876$) isolé dans la réduction de l'oxyde de mésityle par différentes méthodes ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, et auquel avait déjà été attribuée la formule d'un tétraméthyl-2.3.3.5 β,β-diméthylvinyl-2 dihydro-2.3 furanne a été de notre part l'objet d'une étude systématique. Ce produit (I) obtenu (rendement 35 %) dans la réduction de l'oxyde de mésityle par le magnésium et l'acide acétique à -25° a été dégradé par l'ozone. La vitesse d'ozonisation, mesurée, indique que l'ozone attaque d'abord, à vitesse constante, la double liaison nucléaire, puis à vitesse décroissante, la double liaison extranucléaire. En effet, après action d'un équivalent d'ozone, un dosage indique 80 % d'acide acétique et seulement 7 % d'acétone formés. Après ozonisation totale, on identifie les dimère (F 132°) et trimère (F 94°) ⁽⁴⁾ du peroxyde de l'acétone. La fraction neutre, chromatographiée sur alumine, fournit outre autres, une huile contenant le dialdéhyde triméthylmalique jusque-là inconnu et son dimère (F 108-109°) [2.4-dinitrophénylhydrazone, jaune ($C_{13}H_{16}O_6N_4$)₂; F 193-194°]. Oxydée par l'oxyde d'argent, cette huile donne l'acide triméthylmalique (F 159-160°) ⁽⁵⁾. La fraction acide, chromatographiée sur gel de silice, donne le semi-aldéhyde triméthylmalique



liquide visqueux [$E_{0,8} 90-95^{\circ}$ (température du bain d'air pendant l'évaporation)]. Cet hydroxy-aldo-acide est également oxydable en acide triméthylmalique. Ces résultats confirment la structure proposée.

Le produit (I), dihydrofurannique, fixe les alcools en donnant des acétals cycliques (II) ⁽⁶⁾; $R = CH_3$ ($C_{13}H_{24}O_2$; $E_{16} 95-96^{\circ}$; $n_D^{21} 1,4578$; $d_4^{21} 0,907$; R.M. trouvé 63,74; R.M. calculé 62,85); $R = C_2H_5$ ($C_{14}H_{26}O_2$; $E_{17} 105-106^{\circ}$; $n_D^{21} 1,4532$; $d_4^{21} 0,899$; R.M. trouvé 67,97; R.M. calculé 67,47); $R = n - C_4H_9$ ($C_{16}H_{30}O_2$; $E_{17} 128-129^{\circ}$; $n_D^{23} 1,4515$; $d_4^{23} 0,897$; R.M. trouvé 76,35; R.M. calculé 76,71).

(1) J. WIEMANN et CH. GLACET, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 923.

(2) CH. GLACET, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 480.

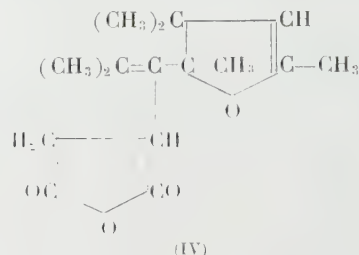
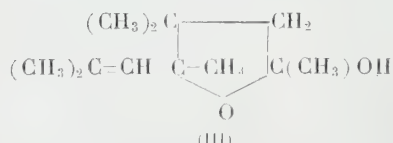
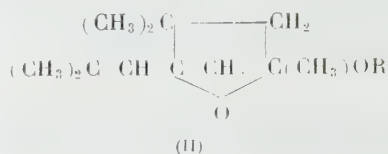
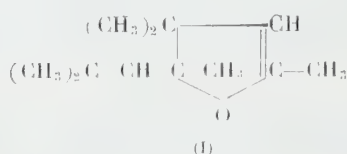
(3) J. WIEMANN et J. MAITTE, *Bull. Soc. Chim.* (5), **19**, 1952, p. 430.

(4) BAEYER et WILLIGER, *Ber.*, **32**, 1899, p. 3632.

(5) KOMPPA, *Ber.*, **29**, 1896, p. 1620.

(6) H. NORMANT, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 102.

Il doit provenir, comme Glacet l'a supposé ⁽²⁾, de la déshydratation de l'un de deux α -hydroxytétrahydrofurannes stéréoisomères (III).



Nous avons tenté d'obtenir celui-ci par hydratation de (I) ou par hydrolyse des acétals (II). Dans les deux réactions, on obtient un produit (E_{17} 97-100°), qui, à la redistillation, perd de l'eau et fournit à nouveau (I). Par action de l'anhydride maléique, (I) donne un corps de formule probable (IV) ($C_{16}H_{22}O_4$; F 94,5-95,5°).

L'étude du spectre infrarouge ⁽⁷⁾ des différents corps fournit les fréquences :

(I) : 1679 cm^{-1} (double liaison extranucléaire) et 1652 cm^{-1} (double liaison nucléaire);

Anhydride maléique : 1636 cm^{-1} (double liaison) et 1706 cm^{-1} , 1744 cm^{-1} , 1774 cm^{-1} (fonction anhydride);

(IV) : 1652 cm^{-1} , 1687 cm^{-1} , 1719 cm^{-1} , 1774 cm^{-1} , 1841 cm^{-1} .

Ces dernières valeurs montrent l'existence, dans (IV), des deux doubles liaisons primitives et l'absence de la double liaison maléique. La substitution de l'anhydride maléique sur la double liaison latérale semble donc probable. L'anhydride (IV) donne le diacide correspondant ($C_{16}H_{24}O_5$; F 134-135°).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'ibogaïne*. Note de MM. **ROBERT GOUTAREL**, **MAURICE-MARIE JANOT**, **FRÉDÉRIC MATHYS** et **VLADO PRELOG**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'ibogaïne a été découverte en 1901 par Dybowski et Landrin et décrite plus tard par Haller et Heckel, sous le nom d'Ibogine. Depuis lors, seule la présence d'un enchaînement indolique fut soupçonnée. Deux de nous avec Sneed ont, en 1951, démontré cette nature indolique et situé un OCH_3 en position 5. Les présentes recherches orientent d'une manière décisive l'établissement de la structure complète.

(7) Ces spectres ont été faits et dépouillés par M^{lle} Cheutin au Laboratoire de M. Lecomte.

E. Schlittler, C. A. Burekhardt et E. Gellert ont relaté, tout récemment ⁽¹⁾, les résultats de la fusion potassique de l'ibogaïne alcaloïde indolique du *Tabernanthe iboga* H. Bn. (Apocynacées). A côté de fractions acides non étudiées, ces auteurs ont obtenu deux bases isomères de l'ibogaïne $C_{20}H_{26}ON_2$, ainsi qu'un composé neutre $C_{12}H_{15}ON$ qu'ils ont identifié au diméthyl-1 2 éthyl-3 oxy-5 indole (I). La genèse par fusion potassique de ce fragment est en accord avec l'oxydation permanganique de l'alcaloïde conduisant à l'acide méthoxy-5 oxalyl-N anthranilique ⁽²⁾ (II). On peut en déduire que l'ibogaïne est un dérivé α - β substitué du méthoxy-5 indole.

Nous sommes parvenus, par fusion potassique, à isoler un deuxième fragment sous la forme d'une base $C_8H_{11}N$ qui fournit un picrate F 191-192° ($C_8H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, trouvé %, C 48,02; H 3,96; N 15,85; calculé %, C 48,00; H 4,03; N 16,00) et un chlorhydrate F 176-177°.

Le pK_A (6,30, eau) et le spectre ultra violet (maximum λ_{μ} 267, $\log \epsilon$ 3,56) sont caractéristiques d'un dérivé pyridinique. Par oxydation permanganique, on obtient l'acide méthyl-5 nicotinique (IV) F 215° ($C_7H_7O_2N$, trouvé %, C 61,39; H 5,39; N 10,20; calculé %, C 61,31; H 5,15; N 10,21); pK_A 5,2 (eau).

Sur les 22 bases pyridiniques en $C_8H_{11}N$ théoriquement possibles, le point de fusion du picrate de 19 d'entre elles est connu, Parmi celles-ci, en concordance avec les propriétés du picrate et avec l'obtention de l'acide méthyl-5 nicotinique par oxydation, seules les triméthyl-2.3.5 pyridine (picrate F 183-184°) ⁽³⁾ et méthyl-3 éthyl-5 pyridine (picrate F 195°) ⁽⁴⁾ demeurent en question.

Nous avons préparé synthétiquement, selon P. L. Pickard et H. L. Lochte ⁽⁴⁾, la méthyl-3 éthyl-5 pyridine (III). Les picrates du produit de synthèse et de la base dérivée de l'ibogaïne soigneusement mélangés ne montrent pas d'abaissement du point de fusion et possèdent un spectre d'absorption infrarouge identique.

La formation de méthyl-3 éthyl-5 pyridine dans la fusion potassique de l'ibogaïne est donc démontrée; ce qui implique dans cet alcaloïde la présence, entre les deux fragments identifiés (V_a) et (V_b), d'un enchainement carbone-azote inhabituel. Les schémas suivants résument les faits acquis.

Si partant des deux fragments reconnus, on veut imaginer une formule de constitution, il faut en outre tenir compte : 1° de la nature tertiaire de l'atome d'azote basique; 2° de la présence d'un enchainement $C-CH_3$; 3° de l'existence

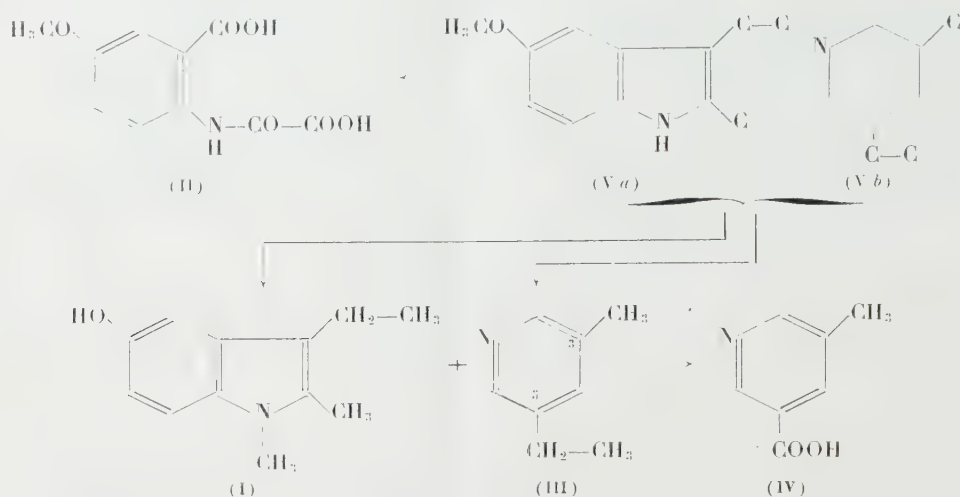
⁽¹⁾ *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1953, p. 1337.

⁽²⁾ M.-M. JANOT, R. GOUTAREL et R. P. A. SNEEDEN, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1951, p. 1205.

⁽³⁾ in BEILSTEIN, *Handbuch der organischen chemie*, II-Ergänzung band, **20**, p. 163; V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, **20**, 1953, p. 143.

⁽⁴⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 14.

en plus des trois cycles identifiés dans la dégradation, de deux autres cycles, en accord avec la formule brute $C_{20}H_{26}ON_2$.



La confrontation de ces résultats permet d'échafauder quelques formules plus ou moins plausibles, qui nous servent d'hypothèses légitimes de travail, ce qui constitue un progrès indiscutable vers l'établissement de la structure complète.

CHIMIE ORGANIQUE. — Réactions de déshalogénation de cétone et de chlorhydrine

Note de M^{lle} GERMAINE CAUQUIL et M. JACQUES ROUZAUD, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshalogénation de la chloro-1 cyclopentylphénylcétone par C_6H_5MgBr , implique une réaction de double échange et la formation d'une chlorhydrine qui se déshalogène sans passer par la forme époxydique.

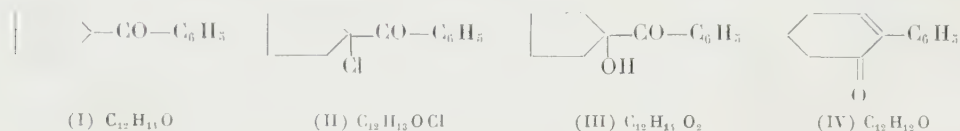
Par réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et le chlorure acide de l'acide cyclopentane carboxylique⁽¹⁾, on isole la cyclopentylphénylcétone (I)⁽²⁾. L'action du chlorure de sulfuryle en léger excès sur (I) pendant 1 h au bain-marie, donne la chloro-1 cyclopentylphénylcétone (II) (Rdt 86 %, E_3 125°, chlore % trouvé 16,82, calculé pour $C_{12}H_{13}OCl$, 17). La 2,4-dinitrophénylhydrazine agissant sur (II) fournit la 2,4-dinitrophénylhydrazone (D. N. P.) de la cyclopentényl-1 phénylcétone F 171-172° (N % trouvé 16,15, calculé pour $C_{18}H_{16}O_4N_4$, 15,91).

Un chauffage de (II) à reflux pendant 1 h avec une solution de potasse

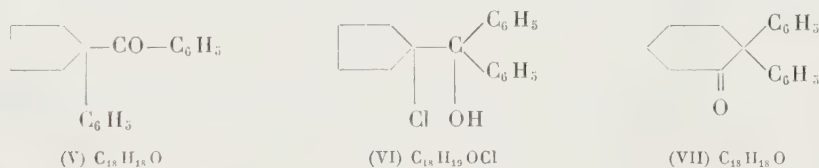
(¹) JACQUIER, *Thèse sciences*, Montpellier, 1949, p. 297.

(²) D. M. HEY et O. C. MUSGRAVE, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3156.

alcoolique à 10 % conduit au cétole (III) ⁽³⁾ [semicarbazone (S) F 198°; N % trouvé 17,29; calculé pour C₁₃H₁₃O₂N₃ 17,00] : ce qui établit la constitution de la cétone (II). L'action de la 2,4-dinitrophénylhydrazine sur (III) donne la D. N. P. F 171-172° de la cyclopentényl-1 phénylcétone déjà citée.



Dans une réaction d'hydrolyse de (II) apparemment réalisée comme celle indiquée plus haut, après passage par la semicarbazone (F 224-225°) il n'a été possible de récupérer que 30 % de produit cétonique. La cétone ainsi obtenue a les constantes suivantes : F 95°,5 (éther de pétrole-benzène), oxime F 156-157° (méthanol), S. F 224-225° (acétate d'éthyle-chloroforme) (N % trouvé 18,02; calculé pour C₁₃H₁₃O₂N₃ 18,34), D. N. P. F 160-161° (éthanol) (N % trouvé 15,81; calculé pour C₁₈H₁₆O₄N₄ 15,91). Ceci est en accord avec les caractéristiques de la phényl-2 cyclohexène-2 one-1 ⁽⁴⁾ (IV); de plus l'hydrogénation du produit F 95°,5 en présence de nickel actif, à la pression normale, conduit à la phényl-2 cyclohexanone, D. N. P. F 137-138° (éthanol) n'accusant aucune dépression lorsqu'on fait le mélange avec la D. N. P. type de cette cétone.



Le bromure de phénylmagnésium ne réagit pas sur (I) à l'ébullition de l'éther, par contre en chassant ce solvant et en chauffant 30 minutes à 130° on a mis en évidence dans le mélange réactionnel : 30 % de diphenyle, 18 % de (I) [D. N. P., F 132-143° ⁽²⁾], des traces de (IV), 4 % d'une huile, E₃ 120-140°, que nous n'avons pu identifier, 34 % de phénylcyclopentylcétone (V) et des traces d'un produit F 183-184°, qui, en trop faible quantité, n'a pu être étudié.

La cétone (V) [E₂ 167-170°; F 53-54°, oxime F 160-161° (éthanol) N % trouvé 5,20, calculé pour C₁₈H₁₉ON 5,28] donne par fusion avec de la potasse du phénylcyclopentane et de l'acide benzoïque.

La cétone (V) s'isomérisé en diphenyl 2.2-cyclohexanone (VII) ⁽³⁾ (Rdt 43 %), lorsqu'on la chauffe 4 h à l'ébullition du xylène avec du chlorure d'aluminium.

⁽³⁾ M^{me} ELPHIMOFF-FELKIN, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1978.

⁽²⁾ GUISEBURG et PAPP, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 516.

⁽⁴⁾ H. E. ZAUG, M. FREIFELDER et B. W. HORROR, *J. Org. Chem.*, **15**, 1950, p. 1191.

(VII) a été caractérisé par la F 205°, de son oxime et l'épreuve du point de fusion du mélange avec l'oxime authentique de cette cétone.

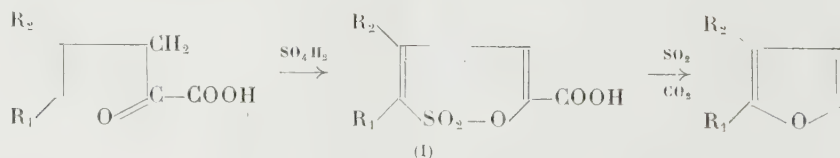
La réaction du bromure de phénylmagnésium sur (II) est donc identique à celle de ce même magnésien sur la chloro-1-cyclohexylphényl cétone (⁶). Les produits principaux proviennent, d'une part d'une réaction de double échange entre (II) et le magnésien, ce qui fournit (I) et du diphényle, et d'autre part d'une addition normale du magnésien au carbonyle conduisant à la chlorhydrine (VI) qui se déshalogène en donnant (V). La chlorhydrine (VI) est particulièrement instable : en effet dans l'action de la chlorurée sur le cyclopentylidène-diphénylméthane (⁷) on obtient directement les cétones (V) et (VII) avec seulement 15 % de rendement sans qu'il soit possible d'isoler les chlorhydrines intermédiaires.

D'autre part il n'a pas été possible d'atteindre l'époxyde par action de l'acide perbenzoïque sur le cyclopentylidène diphénylméthane. Le seul produit séparé avec 75 % de rendement fut la cétone d'isomérisation (VII). Puisque la déshalogénéation de (VI) conduit seulement à la cétone (V), on peut donc conclure que la réaction se fait sans passage par la forme intermédiaire époxydique, remarque signalée dans une précédente communication (⁶).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide 5-phénylpentène-4-one-2-oïque* (*styrylpyruvique*). Note (*) de MM. MARCEL FÉTIZON, HUBERT FRITEL et PIERRE BARANGER, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acide 5-phénylpentène-4-one-2-oïque est préparé à partir de l'aldéhyde cinnamique par l'intermédiaire de la cinnamylidènerhodanine. Dans des conditions analogues, les α -alkylcinnamaldéhydes donnent des produits instables qui ne permettent pas d'obtenir les acides pyruviques correspondants.

Poursuivant des travaux sur la synthèse des furannes, nous avons été amenés à étudier quelques acides-cétones éthyléniques du type (I) ci-dessous, en vue de leur transformation en furannes selon la réaction suivante :



qui est une modification de celle proposée par Verkade et Morel (¹). Les acides

(⁶) M^{lle} G. CAUQUIL et J. ROUZAUD, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 395.

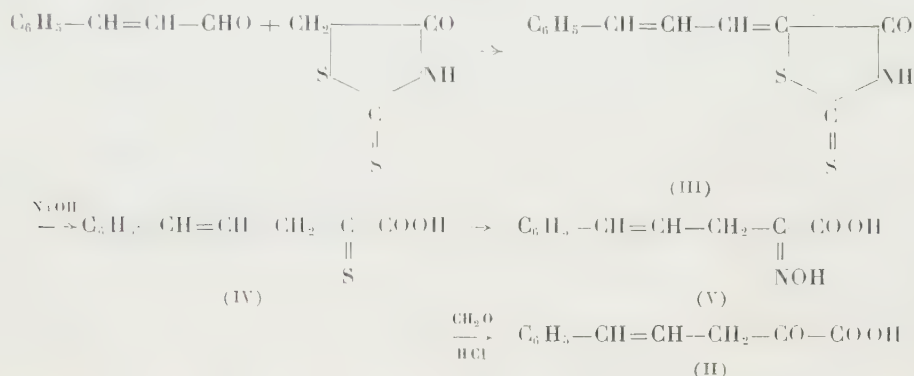
(⁷) S. S. NAMETKIN et M. A. VOLODINA, *C. A.*, **43**, 1949, p. 3797 b.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

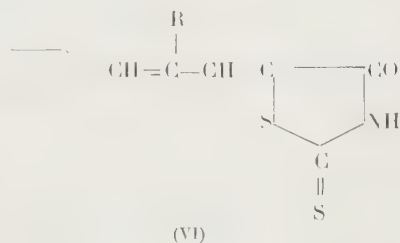
(¹) *Rec. trav. Chim. P. B.*, **67**, 1948, p. 539(**68**, 1949, p. 619; **70**, 1951, p. 35.

α -cétoniques éthyléniques sont encore peu connus. L'acide 5-phénylpentène-4-one-2-oïque (II) (β -styrylpyruvique), vinylogue de l'acide phénylpyruvique dont l'importance biologique est considérable, n'était pas décrit. Erlenmeyer⁽²⁾ en a tenté sans succès la synthèse par sa méthode aux azlactones.

Cet acide est obtenu dans de bonnes conditions par l'intermédiaire de la cinnamylidènerhodanine (III), hydrolysée avec un excellent rendement en acide β -styrylthiopyruvique (IV); cet acide donne une oxime (V) qui, traitée par le formol, conduit à l'acide β -styrylpyruvique



En condensant l'aldéhyde cinnamique avec la rhodanine, selon le procédé utilisé par Girard⁽³⁾, par NH_4OH dans l'éthanol, on obtient, avec un rendement de 91 %, après cinq minutes de chauffage, la *cinnamylidènerhodanine*, paillettes jaunes, F 219° (tétrachloréthane). Zipser indique F 208-209° ou F 220-221°⁽⁴⁾. En partant des aldéhydes cinnamiques α -substitués, on obtient les rhodanines (VI) suivantes :



R.	F (non corr.) (°C)	Rdt (%).	Analyse et formule brute.	
CH_3	204-206	90	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}_2$, calculé	% C 59,77; H 4,24; N 5,36
			» trouvé	% C 59,84; H 4,47; N 5,47
C_2H_5	166	72	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ONS}_2$, calculé	% C 61,09; H 4,76; N 5,09
			» trouvé	% C 61,41; H 4,62; N 5,10
C_6H_5	228-230	68	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ONS}_2$, calculé	% C 66,87; H 4,05; N 4,33
			» trouvé	% C 66,93; H 4,16; N 4,55

(2) ERLIENMEYER et KUMLIN, *Ber.*, 35, 1902, p. 384; *Ann.*, 337, 1904, p. 271.

(3) *Ann. de Chimie*, (II), 16, 1941, p. 326-394.

Par chauffage de (III) au bain-marie avec de la soude à 15 %, jusqu'à dissolution complète, on obtient l'acide β -styrylthiopyruvique (IV) F 155° (acide acétique) avec un rendement de 100 %. Zipser ⁽⁴⁾ indique F 149° (alcool). Cet acide donne une coloration verte avec FeCl₃. L'oxime (V) préparée à partir d'une solution d'hydroxylamine dans le méthanol fond à 137-138°. Barnard et Bateman, qui préparent cet acide autrement, indiquent F 132-133° (déc.) et ne donnent pas d'analyse ⁽⁵⁾. Nous avons trouvé : N %, 6,95 (calculé pour C₁₄H₁₄O₃N; N %, 6,83). La masse moléculaire (titrage) est 208 (calculé 205,21). Le sel de S-benzylthiouronium, cristaux blancs, (alcool dilué) fond à 153° (déc.).

Analyse. — C₁₄H₁₄O₃N₃S, calculé %, C 61,44; H 5,70; N 11,32; trouvé %, C 61,59; H 5,84; N 11,92.

Le formol aqueux, à froid, en présence d'acide chlorhydrique, pendant plusieurs heures, fournit l'acide 5-phénylpentène-4-one-2-oïque (II), feuillets blancs, F 189-193° (déc.); λ_{max} 234 m μ (log ϵ = 3,84) et 324 m μ (log ϵ = 4,59). Coloration violette avec FeCl₃. Par oximation, on obtient un oximinoacide identique à V.

Analyse. — C₁₁H₁₀O₃, calculé %, C 69,46; H 5,30; trouvé %, C 69,72; H 5,27; M(titrage), 188; calculé, 190,19.

L'hydrolyse ménagée de l' α -méthylcinnamylidènerhodanine donne avec un rendement de 83 % un acide thiopyruvique F 95° (déc.) (coloration verte avec FeCl₃. Ce corps est instable, difficile à cristalliser, et n'a pas fourni d'analyse correcte. L'oxime qui en dérive est elle-même très instable : F 100-106° (déc.). Il n'a pas été possible de préparer l'acide pyruvique correspondant. L'acide thiopyruvique dérivé de l' α -éthylcinnamylidènerhodanine est une huile incristallisable, qui s'altère rapidement. L'hydrolyse de l' α -phénylcinnamylidènerhodanine conduit à un produit à point de fusion élevé, ne donnant pas de réaction colorée avec FeCl₃.

MINÉRALOGIE. — *Synthèse à basse température de phyllites ferrifères.* Note de M^{lle} SIMONNE CAILLÈRE, MM. STÉPHANE HÉNIN et JACQUES ESQUEVIN, présentée par M. Albert Demolon.

Une méthode permettant d'effectuer la synthèse des phyllites à la température de l'ébullition a été décrite antérieurement par l'un de nous ⁽¹⁾. Dans les essais précédents, seuls la silice, le magnésium et dans quelques cas l'alumine, avaient été utilisés. Nous avons étendu ces résultats en

⁽⁴⁾ *Monatshefte*, **23**, 1902, p. 971.

⁽⁵⁾ *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 931.

⁽¹⁾ S. HÉNIN et O. ROCHET, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 517.

réalisant la synthèse de silicates ferrifères. Rappelons que la méthode consiste à faire écouler, dans un ballon, à raison d'une goutte toutes les 20 s, des solutions mères très diluées contenant les constituants des phyllites. Le silicate se trouve dans un flacon A, les cations dans un flacon C. Celui-ci renferme des mélanges en proportions variables de Fe^{+++} , Fe^{++} et Mg.

Afin d'éviter l'hydrolyse des sels, la solution C de cations est additionnée d'acide chlorhydrique. Cet excès d'acidité se trouvait compensé par une petite quantité de soude introduite dans le flacon A. Le ballon dans lequel s'effectue le mélange des constituants et la synthèse des phyllites contient de l'eau distillée. Dans certains cas on y ajoute NaCl, KCl ou de petites quantités de bases ou d'acide destinées à fixer le pH.

Les conditions de synthèse particulières à chaque essai sont réunies dans le tableau suivant :

Numéro des essais.	Concentration en milligrammes par litre.				Composition du milieu de synthèse par litre (ballon).	Nature de la phyllite obtenue et formule structurale approximative des produits déshydratés.
	Flacon A.	Flacon C.				
	SiO ₂ .	Fe ⁺⁺⁺ .	Fe ⁺⁺ .	Mg.		
331.	10	12,7	50,4	8,8	10 g NaCl, pH 8,5	Saponite
332.	néant	12	50,4	8,8	{ 200 mg SiO ₂ pH 9 à 9,5	{ Saponite (*) [(Si _{3,34} Fe _{0,66} ⁺⁺⁺) (Fe _{0,88} ⁺⁺ Fe _{0,56} ⁺⁺⁺) Mg _{1,61})]O ₁₁
338.	10	12,7	50,4	8,8	{ 100 g KCl pH 8,5-8,9	{ Saponite [(Si _{3,6} Fe _{0,4} ⁺⁺) (Fe _{1,06} ⁺⁺⁺ Fe _{0,16} ⁺⁺) Mg _{1,19})]O ₁₁ K _{0,13}
335.	6	-	39,4	5,6	pH 7-7,5	{ Chlorite gonflante + γFe ₂ O ₃ [(Si _{3,36} Fe _{0,64} ⁺⁺⁺) (Fe _{1,69} ⁺⁺⁺ Mg _{0,69}) (Fe _{0,31} ⁺⁺ Mg _{2,04})]O ₁₄

(*) Une partie du magnésium doit être à l'état échangeable

La nature de la phyllite a été contrôlée par l'examen des diagrammes de rayons X aussi bien du produit brut que des substances chauffées ou imbibées de glycérol. Dans un certain nombre de cas ces données ont été confirmées par l'analyse chimique et l'étude thermopondérale. Les diagrammes de pertes de poids des saponites ⁽²⁾ mettent en évidence deux départs d'eau, l'un environ 10 %, se manifeste entre 0 et 150°, l'autre s'étale entre 300 et 500° et correspond à 5 ou 6 % de la prise d'essai. Au

(2) S. CAILLÈRE et S. HÉNIN, *Clay minerals bull.* 1, n° 5, 1951, p. 138-144.

contraire, dans le cas des « chlorites gonflantes » ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, obtenues accompagnées d'impuretés, après un premier départ d'eau de 3 % on observe un second départ de 3,5 % entre 250 et 380° suivi, après d'un palier assez peu marqué, d'une dernière perte de poids de 1,7 % s'achevant à 430°. Celle-ci correspond au départ de l'eau de constitution du minéral. Le produit semble contenir 60 % de phyllite.

Il ressort de ces observations que la synthèse des phyllites ferrifères de type « saponite » et « chlorite gonflante » s'avère aussi facile par cette méthode que celle des produits magnésiens et alumino-magnésiens. La teneur élevée du milieu en sels sodiques provoque l'agglomération des cristallites élémentaires en plaquettes d'aspect micacé de l'ordre du centimètre. Insistons sur le fait qu'il ne s'agit pas de monocristaux, cet assemblage ne présentant aucun phénomène de biréfringence. De plus la cristallisation mise en évidence par les rayons X est plutôt moins bonne. Le chlorure de potassium à de fortes concentrations conduit, parfois, à la formation de produits d'aspect nettement colloïdal mais dont les cristallites élémentaires sont mieux organisés.

Le microscope électronique montre que les cristallites ont l'aspect de feuilles de papier froissé, typique de certaines montmorillonites, déjà rencontré dans l'étude des produits purement magnésiens.

D'une façon générale, dans les milieux riches en chlorures de potassium ou de sodium, les produits de néoformation se déposent beaucoup plus tôt qu'en l'absence de sels. Dans ce dernier cas et pour des pH de 7 à 7,5 il se forme des « chlorites gonflantes » dont l'aspect rougeâtre montre que le fer tend à s'individualiser à l'état d'oxyde. Soumise à l'action de l'aimant on constate qu'une partie de cette dernière préparation est attirable, propriété qui paraît due à la présence de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. L'ensemble présente des analogies avec certains minerais de fer sédimentaires.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Polytypisme dû à la croissance en spirale, des cristaux d'alcools normaux*. Note (*) de M. SÉVERIN AMELINCKX, transmise par M. Charles Mauguin.

La présence de spirales de croissance sur des cristaux d'alcools normaux supérieurs a déjà été signalée ⁽¹⁾. Nous avons maintenant pu déduire, à partir

⁽³⁾ D. M. C. MAC EWAN, D. B. HONEYBORN et I. STEPHEN *Clay mineral bull.* 1, n° 5, 1951, p. 140-162.

⁽⁴⁾ S. CAILLÈRE et S. HENIN, *Transactions of 4th Inter. Congress Soil Sc. Amsterdam*, I, 1950, p. 96-98.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ S. AMELINCKX, *Naturwissenschaften* (sous presse).

des figures de croissance, que ces cristaux peuvent présenter, outre le polymorphisme connu, un polytypisme très remarquable.

Nous reproduisons ci-dessous des dessins schématiques d'une spirale de croissance normale (*fig. 1*) et de trois spirales entrelacées (*fig. 2, 3 et 4*). Une

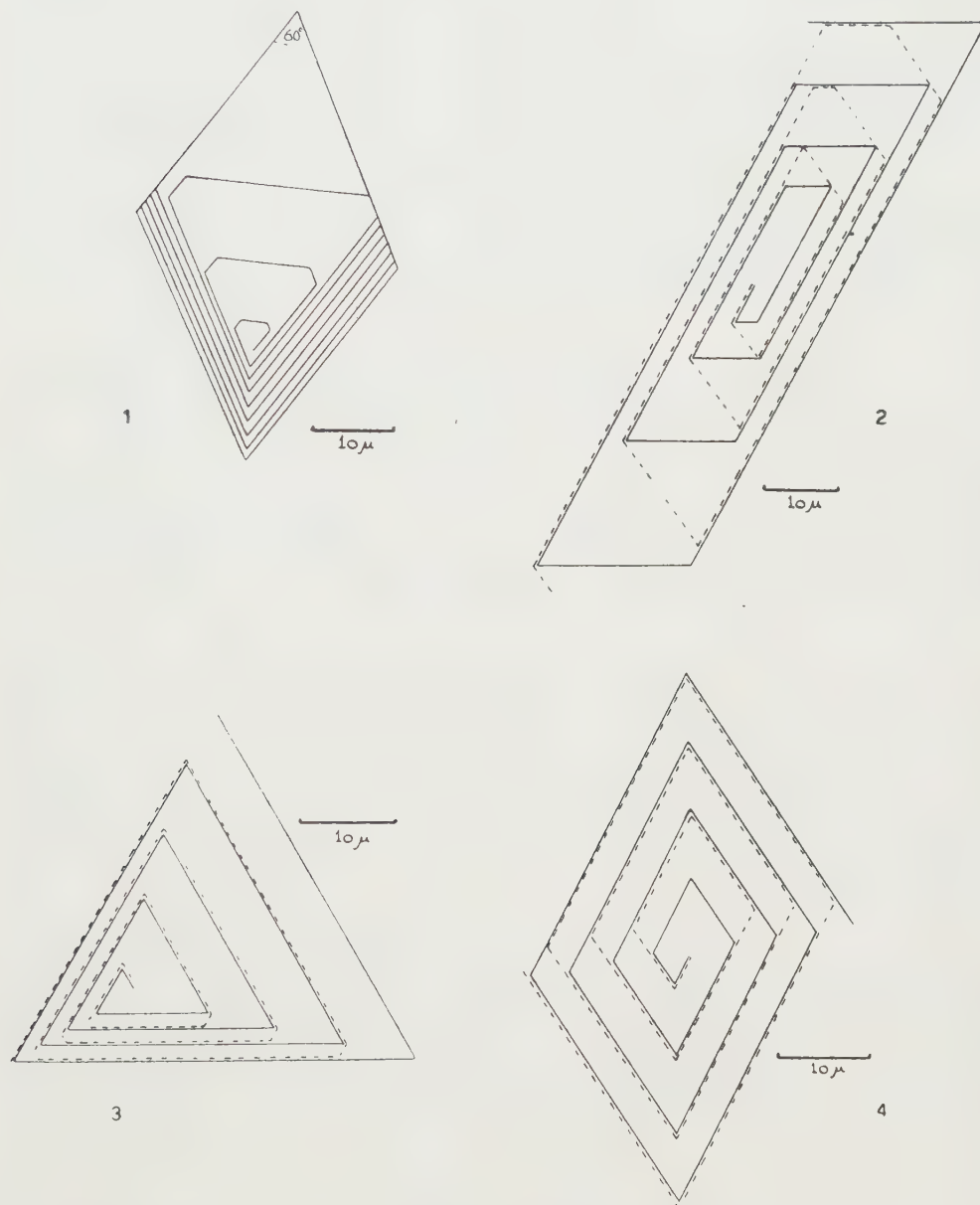


Fig. 1. — Type normal de spirale de croissance sur un cristal d'alcool.

Fig. 2. — Spirale entrelacée sur alcool normal. La différence d'orientation (φ) entre les deux lamelles constituant est $\varphi = 60^\circ$.

Fig. 3. — Spirale entrelacée dans le cas $\varphi = 120^\circ$.

Fig. 4. — Spirale entrelacée dans le cas $\varphi = 180^\circ$.

analyse montre que ces figures peuvent être décomposées en spirales simples, ceci est indiqué sur les dessins par des traits différents.

Ces figures furent observées sur la face $c(001)$ de cristaux de l'une des modifications des alcools $C_{22}H_{45}OH$, $C_{24}H_{49}OH$ et $C_{26}H_{53}OH$. En tenant compte de la valeur particulière de l'angle aigu du losange délimitant la face $c(001)$, et de la façon dont les molécules d'alcool sont orientées par rapport à ce plan ⁽²⁾, on peut conclure qu'ils forment des couches dont la surface est comparable à celle d'une couche de sphères dans un empilement compact. Toutefois, à cause de l'inclinaison des chaînes par rapport au plan $c(001)$, nous n'avons pas une symétrie hexagonale de l'empilement comme dans le cas des sphères, mais seulement un plan de symétrie. Deux pareilles couches peuvent être superposées de quatre façons différentes qui sont énergétiquement possibles; elles se distinguent les unes des autres par une rotation relative de 0, 60, 120 et 180°.

Par suite de la symétrie de l'assemblage, le diagramme polaire de la vitesse de croissance d'une couche d'épaisseur unitaire présentera une ligne de symétrie. Ce diagramme peut être déduit de la figure 1. Tenant compte de celui-ci, et en suivant un raisonnement analogue à celui déjà décrit ⁽³⁾, on peut démontrer que les figures 2, 3 et 4 correspondent à trois sortes de polytypes. Seule l'hypothèse que ces cristaux sont constitués par un empilement de lamelles dans lesquelles les couches de croissance adjacentes sont tournées relativement de 60° (*fig. 2*), 120° (*fig. 3*) et 180° (*fig. 4*) permet d'expliquer les figures observées.

Il y a pourtant beaucoup d'autres possibilités de désordre et par conséquent de polytypisme. Puisque la croissance en spirale assure la répétition de la structure présente dans l'arête exposée de la dislocation, qui est à la base de la spirale, c'est précisément le désordre présent dans cette arête qui conditionne la formation de polytypes ⁽⁴⁾. En effet cette arête exposée peut contenir des lamelles d'épaisseur variable; il est de plus possible que plus de deux orientations y soient présentes.

Dans d'autres cas (SiC, CdI_2 , biotite) l'observation microscopique des figures de croissance avait seulement permis la mise en évidence du polytypisme déjà connu à la suite d'études aux rayons X. Dans le cas présent il n'en est pas ainsi. Ceci n'a rien d'étonnant puisque la croissance de monocristaux des substances étudiées utilisables pour la diffraction aux rayons X est très difficile.

⁽²⁾ J. D. BERNAL, *Z. Kristallogr.*, **83**, 1932, p. 153-155.

⁽³⁾ S. AMELINCKX et W. DEKEYSER, *Comptes rendus du XIX^e Congrès international de Géologie*, Alger, 1953; S. AMELINCKX, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 971.

⁽⁴⁾ F. C. FRANCK, *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 1014; V. VAND, *Nature*, **168**, 1951, p. 783, cf. aussi S. AMELINCKX, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 1175.

GÉOLOGIE. — *Plissements d'âge crétacé dans la région du massif d'Igounce (Basses-Pyrénées)*. Note de M. MARCEL CASTERAS, présentée par M. Charles Jacob.

Une analyse structurale du massif d'Igounce et des chaînons voisins en Pays basque oriental montre qu'entre les plissements hercyniens et la phase pyrénéenne majeure de l'Éocène prennent place des mouvements d'âges anté-aptien, intra-aptien et anté-cénomaniens.

Discordance anté-aptienne. — Les dépôts du Jurassique et du Crétacé inférieur, absents sur le massif d'Igounce, sont localisés sur sa bordure immédiate et, plus au Nord, dans les chaînons calcaires anticlinaux, où Urgo-Aptien, Dogger, Lias et Trias percent la couverture de schistes aptiens supérieurs qui remplissent l'aire synclinale de Tardets.

Partout on constate la transgressivité de l'Aptien, mais sans pouvoir toujours établir une discordance angulaire, parce que le plus souvent l'Aptien repose sur de l'ophite triasique. C'est le cas pour le chaînon Arguibèle-Pène Blaque-Pène Arrouye. De même les calcaires urgoniens, qui forment une voûte doublant le chaînon de l'Arguibèle au Nord du couloir schisteux du Col de Trémeilh, montrent à leur base des intercalations bréchiques dont les éléments sont, avec des quartzites carbonifères, des blocs d'ophite empruntés à un pointement de Keuper ophitique sous-jacent.

Sur les pentes méridionales du Léchancumendy, les calcaires urgoniens reposent sans discordance discernable sur les couches aaléniennes et ils débutent par des poudingues alimentés par le ravinement du Bajocien et du Lias. Par contre sur la crête de Bostmendy, une discordance angulaire entre les calcaires à *Toucasia* et leur substratum liasique est parfaitement contrôlable. Enfin les relations du chaînon calcaire Léchancumendy-Argou-Mont Bégousse avec les schistes aptiens qui l'entourent impliquent un dépôt de ces schistes sur un substratum déjà plissé.

Mouvements intra-aptiens. — La présence de diverses formations conglomeratiques au sein de la série aptienne témoigne de répliques des mouvements du fond. Ainsi les calcaires urgoniens du repli frontal de l'Arguibèle renferment, bien au-dessus de leur base, des lentilles de conglomerats à éléments ophitiques. De même les calcaires et les schistes aptiens recoupés dans le chemin du Col de Trémeilh emballent des galets d'ophite isolés. La preuve la plus saisissante d'une activité orogénique intra-aptienne me semble fournie par la volumineuse brèche, à éléments de quartzites carbonifères, interstratifiée dans les schistes aptiens en face de la maison Superville, à 1 km au Nord de l'Arguibèle. Il en est de comparables à l'Est d'Etchebar. Enfin, pour des conglomerats tels que ceux de la route de

Lanne à Montory, il s'agit de schistes aptiens qui emballent des paquets de schistes empruntés aux couches sous-jacentes de la même formation.

Discordance anté-cénomaniennne. — La couverture du massif d'Igounce est, en majeure partie, constituée par des poudingues que Fournier avait attribués en totalité au Permo-Trias ⁽¹⁾. En fait, j'ai pu y reconnaître trois formations, respectivement stéphanienne, triasique et cénomaniennne.

Par la découverte, au Sud de la Mouline, de quelques végétaux stéphanien (Fougères, Sigillaires), j'ai daté la série schisto-gréseuse qui repose sur le Dinantien et renferme, en nombreuses intercalations, les poudingues inférieurs.

A la surface du socle la couverture post-stéphanienne discordante est conservée en de nombreux témoins discontinus, à rapporter les uns au Permo-Trias, les autres au Cénomanienn.

Au-dessus d'un Permien sporadique, le Trias inférieur offre la succession de puissants poudingues roses à galets de quartzite, à la base, et de grès psammitiques roses, au sommet.

A la couverture cénomaniennne appartiennent de nombreux petits témoins de calcaires organogènes à Lithothamniées et de vastes lambeaux de puissants poudingues polygéniques, dits de Mendibelza, du nom du massif voisin, où P. Lamare démontra leur âge crétacé ⁽²⁾. Les calcaires, gréseux et conglomératiques à leur base, où ils emballent des galets de quartzites et de calcaires carbonifères, ont des caractères lithologiques assez uniformes pour que l'on puisse étendre à tous l'âge cénomanienn qu'implique la découverte de Caprines dans un de leurs affleurements au Nord de Licq. Les poudingues, d'un noir violacé, ont un ciment de grès friable qui soude des galets de quartzites ou de calcaires et des paquets de schistes carbonifères.

Dans le massif d'Igounce ces poudingues sont à rapporter au Cénomanienn. En effet, dans le ravin de Susloqui, au Sud-Est du confluent des Gaves de Larrau et de Sainte-Engrâce, on les voit surmonter les calcaires cénomaniens organogènes. De plus, la large boutonnière ouverte dans le ravin de Susloqui révèle que calcaires et poudingues cénomaniens reposent en discordance angulaire sur les poudingues quartzeux du Trias inférieur.

Un dispositif comparable des calcaires cénomaniens reposant indistinctement sur les poudingues triasiques ou sur les schistes houillers peut s'observer sur les pentes méridionales du sommet 1059, au Nord de Larrau. C'est enfin la distribution parfaitement indépendante, à la surface du massif d'Igounce, des témoins de la couverture permo-triasique et de ceux d'âge cénomanienn, qu'il s'agisse des calcaires à Algues ou des poudingues de

⁽¹⁾ Carte géologique détaillée de la France au 1/80 000^e, n° 239, Feuille de Mauléon.

⁽²⁾ P. LAMARE, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 509.

Mendibelza, qui implique l'existence d'une importante phase orogénique anté-cénomaniennne.

Donc mouvements anté-aptiens, répliques intra-aptiennes et plissements anté-cénomaniens ont affecté le massif d'Igounce et les chaînons voisins. Sans doute les déformations anté-aptiennes y paraissent moins intenses que dans le Pays basque occidental, où les a décrites P. Lamare ⁽³⁾, tandis qu'au contraire les mouvements anté-cénomaniens y jouent un rôle plus important, comme dans les Pyrénées plus orientales. Ainsi, chaque phase orogénique aurait eu son domaine préférentiel.

GÉOLOGIE. — *Plissement d'une terrasse quaternaire dans le Haut-Atlas (Maroc).*

Note de M. **JEAN MARGAT**, présentée par M. Paul Fallot.

Le plissement d'une terrasse alluviale dans une vallée du versant saharien du Haut-Atlas calcaire marocain semble pouvoir être attribué à un ravivement de l'accident sud-atlasique lors d'un rejeu orogénique quaternaire.

Au cours de recherches géologiques sur le Quaternaire dans le bassin du Rhéris (Haut bassin de la Daoura) dont les vallées supérieures drainent le versant saharien du Haut-Atlas marocain, une terrasse plissée a pu être observée.

Cette terrasse est située près de Tizarh dans la vallée de l'oued Iferraffluent de l'Oued Ferkla, quelques kilomètres en amont de la limite sud du Haut-Atlas, c'est-à-dire de l'accident Sud-atlasique ($x = 507$, $y = 118$). Dans ce secteur, la vallée de l'Oued Iferr coupe transversalement un anticlinal à cœur Domérien (Jbel Bou Chendi) déversé vers le Sud et chevauchant légèrement le Crétacé (accident sud-atlasique). A la hauteur des terrasses la vallée est creusée dans des grès marneux rouges du Jurassique supérieur continental.

Trois terrasses emboîtées sont visibles : une basse terrasse formée de limons et d'alluvions graveleuses non consolidés. (Altitude relative + 2 à 4 m); une terrasse moyenne formée de poudingues, très consolidés et encroutés en surface avec travertins locaux. (Altitude relative + 10 à 12 m); enfin une haute terrasse formée de poudingues à très gros éléments (jusqu'à 1,5 m de diamètre) puissants de 15 à 20 m. (Altitude relative + 25 à 30 m.) Ils reposent directement sur le Jurassique.

Cette dernière terrasse est nettement plissée : sur la rive droite, où elle domine directement le lit mineur de l'oued, cinq axes anticlinaux sont visibles sur moins de 350 m, d'orientation Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est, c'est-à-dire parallèles aux plis atlasiques. De plus sa surface est légèrement

(3) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 230.

inclinée vers l'amont. Le contact avec le Jurassique n'est pas observable transversalement aux plis. Les pendages atteignent 35°.

Les deux terrasses inférieures sont parfaitement planes et l'on n'y dénote aucun signe de déformation. Immédiatement au Sud du Haut-Atlas, dans le domaine du Sillon pré-africain, on peut également observer ces trois terrasses dans la vallée de l'Oued Ife. Elles possèdent les mêmes caractères pétrographiques mais leurs altitudes relatives s'accroissent sensiblement.

Ce plissement peut s'interpréter comme résultant du glissement de la masse de poudingue sur les grès marneux du Jurassique lors d'un rejeu récent de l'accident sud-atlasique ayant accentué le pendage du flanc Nord de l'anticlinal du J. Bou Chendi.

Le phénomène orogénique paraissant postérieur au dépôt de la haute terrasse et antérieur au dépôt de la moyenne, son âge est donc compris entre ceux des cycles quaternaires d'érosion et d'accumulation correspondants.

Sans entrer dans les discussions en cours sur les corrélations entre les cycles du Quaternaire continental et les diverses chronologies du Quaternaire, notons seulement, que suivant les hypothèses actuellement admises au Maroc ⁽¹⁾, les dépôts de la haute et de la moyenne terrasse correspondraient respectivement aux deuxième et troisième Pluviaux (régressions anté et post-tyrrhéniennes ?).

Il paraît toutefois peu contestable que ce plissement soit d'âge quaternaire. Une phase tectonique quaternaire dans le Haut-Atlas, à la limite du domaine Saharien, n'avait pu encore être individualisée. Cette découverte est à rapprocher du gauchissement de calcaires quaternaires, reconnu dans la région de Tiznit ⁽²⁾, au cours d'une phase tectonique d'âge antérieur (post-milazzien et anté-tyrrhénien), des subsidences quaternaires reconnues au Maroc ⁽²⁾, et des mouvements quaternaires déjà décrits en Algérie ⁽³⁾ et dans le Sahara ⁽⁴⁾.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure des régions de Tablat et Laperrine (Algérie)*,

Note de M. **LOUIS GLANGEAUD**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le paroxysme d'âge nummulitique supérieur a amené le chevauchement, vers le Sud, de la chaîne calcaire (I_c) et de la nappe du flysch (I_d). Au Sud de ces unités, des nappes d'éjection et de glissement sont formées par la couverture crétacée décollée.

⁽¹⁾ Notamment G. CHOUBERT, *IV^e Congrès Inqua*, 1953 (sous presse).

⁽²⁾ R. AMBROGGI et G. CHOUBERT, *Note et Mém. Serv. Géol. Maroc*, 2, 1949, p. 9-11. Notes et Mém. n° 74.

⁽³⁾ J. DRESCH, *Ann. de Géogr.*, Paris, 1949, n° 309, p. 88-89.

⁽⁴⁾ R. KARPOFF, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, n° 12, 1952, p. 245.

En collaboration avec MM. A. Aymé et J. Magné, nous avons pu appuyer la stratigraphie détaillée de la feuille de Tablat sur les micro et macro-faunes d'âge crétacé. Ces nouveaux documents confirment l'existence des unités paléogéographiques définies en 1932 ⁽¹⁾ et permettent de préciser la structure générale de cette région.

La zone du flysch crétacé-éocène (*Id*) déjà décrite, est bordée au Sud par les écailles intermédiaires (*J*), avec du Trias, des calcaires jurassiques, du Crétacé et du Nummulitique. Dans la zone II (sillon tellien), la série crétacée est assez complète et plus épaisse. Au Sud de la feuille, l'autochtone montre un Néocomien (type schiste bleu) et un Aptien néritique à Orbitolines, recouverts directement en transgression par un Cénomanien inférieur avec poudingues de base et un Sénonien schisto-calcaire. Cette zone méridionale paraît présenter des lacunes assez importantes et des faciès plus néritiques que ceux de la zone II. Nous la nommerons *IIIa* par analogie avec la zone III de la vallée du Chélif.

Ces nouvelles études et les résultats obtenus dans la région méridionale du Tell par MM. Caire ⁽²⁾ et Mattauer ⁽²⁾, nous amènent à augmenter encore l'amplitude probable des recouvrements anormaux pour les unités *Ic*, *Id* et *J*. Nous avons montré, dès 1926 ⁽³⁾, l'importance du chevauchement de la nappe du flysch (*Id*). Dans nos cartes et coupes de 1936 (*loc. cit.*) sont figurés également les chevauchements des écailles intermédiaires (*J*). Sur les feuilles de Bouira et Tazmalt, le massif primaire du Djurdjura (*Ib*, *Ic*) et la nappe du flysch *Id* ont avancé probablement de 20 km vers le Sud. Le chevauchement paraît plus atténué (4 à 5 km) à l'Est et à l'Ouest du Djurdjura. Les zones *Ic*, *Id*, représenteraient ainsi des nappes dues à une compression crustale importante provoquant un cisaillement profond du socle primaire. L'ampleur d'un tel charriage avait été reconnu depuis longtemps par P. Fallot pour la chaîne calcaire du Rif. Il a été démontré plus récemment pour la petite Kabylie (département de Constantine) ⁽⁴⁾.

Au Sud des écailles (*J*), on peut distinguer deux séries tectoniques : d'une part, l'autochtone ou sub-autochtone II, *IIIa* offre des plis souvent déversés vers le Sud; d'autre part, des lambeaux de recouvrement plus ou moins éloignés de leurs racines flottent sur cet autochtone. Au Sud-Est de la feuille de Tablat et au Sud de la feuille de Laperrine, apparaissent

(1) L. GLANGEAUD, *Thèse Sc.*, Paris, 1932, 32 planches, 110 figures, *Bull. Serv. Carte géol.*, n° 8 et 8 ter (cartes et coupes au 1/200 000^e), 1936.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 741 et 1428.

(3) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4, n° 6, 1926, p. 47-60, 3 figures.

(4) M. DURAND-DELGA, *Monographie*, n° 10, *XIX^e Congr. intern. géol. Alger*, 1952; P. DELEAU, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2525.

des unités tectoniques séparées de leur zone d'origine. Nous les nommerons *unités de Tablat* (T). Dans la région de Tablat, une déformation synclinale post-nappe en a permis la conservation. Au Djebel Mesguida, l'unité supérieure (T¹) comprend des grès numidiens; ils offrent, en certains points, une disharmonie avec le Crétacé T² sous-jacent, dont ils sont séparés à l'Est par du Trias. Le problème se pose de savoir s'il existe une unité tectonique numidienne T¹ distincte du Crétacé sous-jacent.

Le flysch sénonien jaune T² à Globotruncana repose normalement en transgression à l'Ouest de Tablat, sur un Trias assez complet avec Ophites, cargneules et gypses. Ses poudingues de base reprennent tous les éléments du Trias sous-jacent (observation inédite de MM. Aymé et Lambert). Au Sud de Sidi Ameur, le Trias de l'unité T² est ainsi stratigraphiquement lié au Sénonien par les poudingues de transgression de ce dernier; en d'autres points, il en est séparé par un contact mécanique. Le lambeau de recouvrement T¹⁻² est bordé, sur tout son pourtour, par un liseré de Trias d'épaisseur variable qui repose en contact anormal sur le Crétacé situé au-dessous. Toutes les unités tectoniques des feuilles de Tablat et de Laperrine sont recouvertes au Sud, en transgression et discordance, par des poudingues miocènes post-nappes. Avec ces données, on peut reconstituer ainsi la succession des phénomènes.

Au Secondaire, plusieurs ondulations à grand rayon de courbure ont séparé les zones paléogéographiques Ic, Id, J, II, IIIa. Avant l'Aturien, des montées de Trias diapyr se produisirent à la bordure méridionale des zones Id et J. *La mer du Sénonien supérieur s'avança ainsi en transgression sur des dômes triasiques qui affleuraient et avaient été érodés.* Au Nummulitique supérieur, la phase de compression paroxysmale dont nous avons montré la généralité dans toute la zone littorale provoqua un chevauchement des unités Ic et Id sur la zone II (L. Gl., 1932, fig. 91). La région intermédiaire J entre la zone Ic et la zone II fut violemment comprimée et écaillée. Tout le Trias des écailles intermédiaires J et des dômes anté-sénoniens fut presque entièrement éjecté. Il entraîna avec lui, le flysch sénonien et le Numidien qui le recouvraient, ainsi que des lambeaux de la couverture crétacée décollée généralement au niveau du Vraconnien.

Ces masses éjectées (*nappes d'éjection*) vont être à l'origine des *nappes de glissement* formant les unités de Tablat (T¹⁻²). Ces dernières se sont avancées vers le Sud pendant le Miocène inférieur après le paroxysme nummulitique, suivant un mécanisme décrit par ailleurs ⁽⁵⁾. Le Trias lié d'abord stratigraphiquement au flysch sénonien T², en a été ensuite détaché.

(⁵) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 2, 1952, p. 619-639; *Congrès intern. Alger*, 14, 1952, 4 figures.

Il a en effet servi de coussinet lubrifiant en s'étalant à la base de ces nappes de glissement, comme une couche de beurre sous la pression du couteau.

GÉOLOGIE. — *Le Miocène du sillon Chelif-Soummam et la mise en place des nappes sud-telliennes (Algérie)*. Note de MM. **ANDRÉ CAIRE** et **MAURICE MATTAUER**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les nappes sud telliennes se sont mises en place entre un Miocène I (Cartennien autochtone sud-tellien) et un Miocène II (couches marines et continentales postérieures aux nappes; peut-être en partie burdigaliennes, mais non aquitaniennes).

Dans la province d'Alger, le Tell est traversé en son milieu par un sillon Est-Ouest comprenant le bassin de Bouira, drainé par l'oued Soummam, le bassin de Médéa et la partie de la plaine du Chélif située au Nord de l'Ouarsenis.

A l'Ouest du méridien d'Alger, ce sillon est comblé par des dépôts marins d'âge miocène. A l'Est, il contient des formations continentales et saumâtres qui ont été attribuées à l'Aquitaniien ou à l'Aquitano-Burdigalien, mais sans l'appui de fossiles caractéristiques. Les seuls arguments étaient pris dans des régions périphériques. Ainsi Savornin ⁽¹⁾ rappelle la découverte dans le Chabet el Ameur, d'une molaire de *Mastodon* analogue à une forme du Burdigalien supérieur de Provence. Nous proposons de rajeunir ces formations continentales, en nous basant sur des études faites dans deux régions du Tell méridional :

I. Au Sud de la plaine du Chélif, l'Ouarsenis a été recouvert par des nappes de glissement ⁽²⁾, superposées, donc postérieures, à la formation cartennienne sud-tellienne (assimilée au Miocène inférieur par les auteurs) que nous désignerons, pour simplifier, sous le nom de Miocène I, bien qu'elle puisse comprendre dans cette région de l'Oligocène supérieur (faciès Bou Allate des micropaléontologistes de la S. N. Repal).

Les formations reposant sur ces nappes montrent :

1° A la base, et localement, du Miocène à faciès cartennien. Celui-ci, mise à part sa superposition à l'allochtone, présente tous les caractères d'un dépôt postérieur à la mise en place des nappes. Il appartient au Miocène du sillon Chélif-Soummam, unité structurale de plusieurs centaines de kilomètres, notoirement en place d'après tous les travaux antérieurs ⁽³⁾. Postérieur à la mise en place des nappes, ce Miocène est donc postérieur au Miocène I. Nous le nommerons pour simplifier Miocène II.

⁽¹⁾ J. SAVORNIN, *Thèse Sc.*, Lyon, 1920.

⁽²⁾ M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 741.

⁽³⁾ Voir notamment : S. N. REPAL, *Monographie*, n° 16, 1^{re} série, XIX^e Congrès géol. intern., Alger, 1952.

2° Au sommet, une série marine assimilée par les auteurs au Miocène supérieur. Elle passe latéralement à des couches continentales, ou les recouvre au Sud ⁽²⁾ (région de Marbot et de Trolard Taza) et à l'Est (bassin de Médéa). Ces dernières s'étendent au Sud de l'Atlas de Tablat, où M. L. Glangeaud leur attribue, pour des raisons structurales, un âge probablement Miocène supérieur.

II. Le bassin de Bouira montre *dans sa partie méridionale*, étudiée par l'un de nous (A. C.), des couches continentales de même faciès que les précédentes, associées à des niveaux saumâtres. Elles sont presque horizontales dans leur ensemble et discordantes sur le Crétacé des Biban.

Or, si l'on admet le type d'évolution récemment proposé pour les régions bibaniques et sud-bibaniques ⁽⁴⁾, la nappe medjanienne repose par l'intermédiaire d'autres nappes sur le Miocène I sud-tellien (qui dans cette région ne comprend probablement que du Miocène inférieur). Cette nappe se trouvait, pendant le dépôt de ce Miocène I, dans les Bibans ou plus au Nord ⁽⁵⁾, c'est-à-dire dans des régions actuellement recouvertes par les formations continentales. Or ces dernières ne reposent pas sur cette nappe medjanienne (priabono-oligocène), mais sur le Crétacé des Bibans; elles sont donc postérieures au passage de la nappe medjanienne et par conséquent postérieures au Miocène I des Monts du Hodna. De plus, l'unité de Sidi Mohammed Amokrane ⁽⁶⁾, recouverte par les dépôts continentaux, n'a guère pu se mettre en place qu'après le Miocène I.

Si, comme tous les auteurs l'ont admis, le Miocène I de la région de Mansourah comprend du Burdigalien, le Miocène II, représenté ici par les couches rouges du bassin de Bouira, ne peut donc être aquitanien, ni appartenir à une série aquitano-burdigalienne.

Il peut être en partie d'âge burdigalien, hypothèse qui s'accorderait avec l'âge du *Mastodon* signalé plus haut. Si l'on tient compte de ses relations avec les couches marines de Médéa, il peut appartenir partiellement ou en totalité au Miocène supérieur.

Nous sommes ainsi conduits à distinguer dans le Miocène tellien :

a. sous les nappes sud-telliennes, un Miocène I autochtone dont l'âge peut varier le long de la bordure sud-tellienne et qui peut comprendre localement de l'Oligocène supérieur (faciès Bou Allate de l'Ouarsenis);

b. un Miocène II, peut être lui aussi d'âge variable suivant les points, mais qui, sur un méridien déterminé, est toujours postérieur au Miocène I.

Seules des découvertes de Vertébrés, permettraient de préciser les limites de ces formations dont l'âge exact reste à déterminer.

⁽⁴⁾ A. CAIRE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1428.

⁽⁵⁾ A. CAIRE et M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 656.

⁽⁶⁾ A. CAIRE, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, 1953.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie et la tectonique des tassilis du Sud (Tassili-N-Ahaggar), dans la région d'In Guezzam (Sahara Méridional).*

Note de M. **PHILIPPE RENAULT**, transmise par M. Pierre Pruvost.

A la suite d'une expédition effectuée en 1953, sous les auspices de l'Institut de Recherches Sahariennes d'Alger et du Centre de Recherches Sahariennes de Paris et sous la direction de A. F. de Lapparent, je puis donner quelques précisions sur la structure géologique du Tassili d'In Guezzam, à peine connue jusqu'ici ⁽¹⁾.

Plusieurs coupes à travers le Tassili nous ont montré la succession stratigraphique suivante, de bas en haut :

a. Sur le Suggarien éruptif ou métamorphique, dont la surface est ordinairement rubéfiée ⁽²⁾, repose un niveau de grès ferrugineux, qui constitue la base de la série primaire.

b. Un important glacis pédimantaire, très développé lorsque le pendage est faible, montre une surface de grès blancs et jaunes, découpés en dalles par un réseau de diaclases orthogonales. On y observe les sections de curieux *problematica*, entrecroisés, de 5 cm de large et plusieurs décimètres de long. Des apparences de cloisons sont parfois visibles dans ces sections naturelles.

c. Dominant ce glacis, une imposante falaise, très découpée et précédée de buttes témoins, est constituée de grès grossiers à stratification entrecroisée, de grès fins, blancs, sans stratification visible, de niveaux ferrugineux interstratifiés. Cette formation contient des *Harlania* et des *Spirophyton*. La falaise est coiffée par un niveau silico-ferrugineux.

Ces trois termes peuvent être assimilés aux « grès inférieurs » cambro-siluriens de C. Kilian. L'épaisseur totale est de 100 à 150 m.

d. Derrière la falaise une dépression a été déblayée dans 10 à 25 m de grès fins en plaquettes et de marnes rouges et blanches où a été recueilli en abondance *Climacograptus rectangularis* M'Coy (déterminé par M. A. Philippot). Ce graptolithe caractérise les niveaux 17 et 18 de Miss Elles et s'observe également, bien que moins commun, dans les zones 16 et 19. Il s'agit donc d'une manière large du Valentien inférieur ou Llandovery inférieur. Le Gothlandien déjà signalé par C. Kilian ⁽³⁾, plus à l'Est, à In Azaoua, se retrouve donc au Nord d'In Guezzam. Entre ces deux gisements fossilifères, au puits d'In Ateï, sur la bordure Ouest du synclinal d'In Azaoua, les schistes gothlandiens paraissent remplacés par un complexe de grès micacés blancs et gris, finement lités, à niveaux de schistes terreux interstratifiés et lentilles de grès violets, brèches ferrugineuses, argilolithes. Des surfaces à ripple-marks ferruginisés et à mud-cracks fossiles montrent qu'il s'agirait d'un ancien rivage.

e. Au-dessus des couches à Graptolithes, un ensemble de petits plateaux et de buttes témoins formés de grès grossiers, ferrugineux à la base, blancs, à stratifications entrecroisées, tubulures et nodules ferrugineux doivent correspondre aux « grès supérieurs » de C. Kilian, attribuables au Gothlandien supérieur et à une partie du Dévonien.

⁽¹⁾ R. KARPOFF, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, (6), 2, 1952, n° 10, p. 174.

⁽²⁾ J. DE LAPPARENT, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 196.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 508.

f. Epars sur les divers termes de cet ensemble, nous avons ramassé quelques échantillons de bois silicifiés semblant indiquer une extension ancienne du « Continental Intercalaire » sur le Tassili.

Du point de vue tectonique la représentation figurée sur la carte géologique de l'Afrique au 1/5 000 000° doit être abandonnée. En réalité les formations primaires sont organisées en grandes structures N-S alternativement anticlinales et synclinales, comme l'avait déjà montré M. Lelubre ⁽⁴⁾ plus au Nord. Le Tassili d'In Guezzam est un synclinal de 50 km E-W sur 100 km N-S, relevé sur les bords avec un pendage de 10 à 15°, haché de failles N-S et E-W. La bordure Est en particulier est disloquée par un ensemble de brachyanticlinaux et de flexures où les pendages atteignent 45°.

Le synclinal d'In Guezzam est encadré par deux bandes N-S de Précambrien descendant jusqu'à la frontière du Niger et correspondant à deux axes anticlinaux, transformés en vallées à la suite d'une inversion de relief. L'origine de ces vallées est très lointaine. Au contraire, à l'intérieur du synclinal se développe un réseau hydrographique autochtone subséquent.

La structure présente de frappantes analogies avec celle des Tassilis du Nord, dans l'Ahnet et le Mouydir. Ici comme là, du fait des axes N-S des plissements hercyniens, de longues bandes de grès cambro-ordoviciens mordent sur le massif cristallin.

On peut se demander si les grès cambro-siluriens sont réellement marins. La fréquence d'horizons à tubulures et nodules ferrugineux, la diminution d'épaisseur semblant s'effectuer vers le N-W ⁽⁴⁾ indiqueraient un dépôt continental. Une étude pétrographique et l'analyse des stratifications apporteraient de précieux renseignements.

Au début du Gothlandien, une courte incursion marine amène le dépôt de sédiments fins et de graptolithes. Ces dépôts sont discontinus. Les déformations tectoniques semblent s'ébaucher dès cette époque (phase taconique).

Les « grès supérieurs » nous semblent continentaux pour les mêmes raisons. L'absence de Carbonifère doit être notée. Plus au Sud, cependant, un affleurement à *Productus* ⁽⁵⁾, dont l'existence demanderait d'ailleurs à être confirmée, est signalé à In Tedreft.

Par ailleurs au Sud d'In Guezzam, la dalle cambro-silurienne se relève, puis retombe au Sud, avec un pendage de 25°. Cette flexure que nous avons recoupée en plusieurs points, marque la limite actuelle du Tassili d'In Guezzam et du « Continental Intercalaire » du Tamesna, discordant.

⁽⁴⁾ Bull. Serv. Carte Géol. Algérie, (2), n° 22, 1952.

⁽⁵⁾ CORTIER, in R. CHUDEAU, Bull. Soc. Géol. France, (4), 13, 1913, nos 3-5, p. 172-182.

PÉTROGRAPHIE. — *Désintégration des roches cristallines sous l'action des sels.*

Note de M. **PIERRE BIROT**, transmise par M. Emmanuel de Margerie.

De nombreux auteurs ont envisagé la possibilité d'une désintégration des roches sous l'action de cristaux salins en voie de croissance, ou par hydratation des sels (Mortensen). Une série d'expériences conduites pendant deux ans (1950-1952) ont montré qu'effectivement ce processus d'arénisation agissait avec une puissance et une rapidité extraordinaires.

Les échantillons ont été soumis au traitement suivant.

Ils étaient placés dans une étuve à la température de 70°, maintenue approximativement constante, et immergés dans une solution saturée jusqu'à ce qu'ils soient entièrement recouverts d'une efflorescence saline. Ensuite, ils ont été arrosés matin et soir de quelques gouttes d'eau. Les expériences entreprises dans les années précédentes pour mettre en valeur la désagrégation saline (« Salzsprengung ») n'avaient été que peu concluantes, parce qu'on avait versé sur les cailloux un excès d'eau qui dissolvait les cristaux. A la fin du traitement de trois mois, les fragments de granite de 100 g, soumis à l'action de l'hyposulfite de soude ont été entièrement désagrégés en arène. Dans le carbonate de soude, ils ont perdu 4 à 5 g, et 3 ou 4 g dans le sulfate de soude.

Ces nombres sont de 10 à 100 fois supérieurs à ceux que nous avons obtenus avec tous les processus d'attaque essayés jusqu'à présent. L'action du carbonate de soude et du sulfate de soude est beaucoup plus énergique que celle de l'acide chlorhydrique à 25° mélangé à une quantité égale d'eau.

La cause première de la rupture est physique, et il existe toujours une limite bien tranchée entre la roche désagrégée et la roche saine, alors que, sous des climats humides, les roches macrogrenues passent à l'arène par toutes sortes de transitions insensibles — En outre, au cours du traitement, des transformations chimiques importantes sont intervenues dans l'arène : séricitisation des feldspaths visible au microscope, production de montmorillonite décelée par M^{lle} Caillière.

On peut trouver dans ces résultats un élément d'explication pour la faible résistance des granites à l'érosion différentielle en climat très aride. Les massifs cristallins sont évidemment saupoudrés de poussières salées arrachées par le vent aux playas. Le processus ne fonctionne que si les roches sont à peine humectées, ce qui est réalisé par les pluies fines qui constituent une part notable des précipitations au Sahara comme dans le désert mohave, et dans les déserts côtiers, par les brouillards. Il faut faire intervenir aussi les sels produits par la roche elle-même dans un régime

climatique où le lessivage est très faible. C'est probablement dans ces conditions que les versants raides peuvent perdre leur substance et reculer parallèlement à eux-mêmes. Le rôle des pluies violentes est bien différent. En lessivant les poussières des versants raides, elles interrompent l'arénisation et se bornent à transporter les particules déjà désagrégées. Elles ne participent à la décomposition de la roche que dans les creux où l'arène s'accumule de façon durable et qui conservent après la pluie une humidité suffisante pour la décomposition chimique.

On a soumis au même traitement des granites polis, des fragments d'aplite, des roches à deux temps de consolidation et des cristaux géants d'orthose. La perte de substance a été presque nulle pour l'aplite et, pour les roches à deux temps de consolidation, de cinq à dix fois moins forte que pour le granite, ce qui est conforme à l'action de l'érosion différentielle dans les régions arides. Ce phénomène a pour cause, outre la faible perméabilité à l'eau de ces roches, le fait qu'en cassure naturelle elles sont très faiblement rugueuses, si bien qu'elles n'offrent pas d'anfractuosités pour que les cristaux en croissance se nichent et aussi pour recueillir des poussières salées. Cette interprétation est confirmée par le comportement des échantillons offrant une surface lisse. La perte de substance des granites polis a été à peu près nulle, et celle des grands cristaux de feldspath très faible.

On s'explique également l'action protectrice exercée par le vernis du désert, cette croûte ferro-magnésienne strictement localisée sur les roches renfermant une certaine proportion de silice (probablement parce que le fer n'est mobilisable qu'en relation avec la silice colloïdale dans un milieu non acide et pauvre en matières organiques). De même les surfaces éolisées des versants et des galets sont frappées d'immunité vis-à-vis de la désagrégation par le sel.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur une nouvelle chute de météorite au Cameroun.*

Note de M^{me} ÉLISABETH JÉRÉMINE, présentée par M. Paul Fallot.

Description de deux fragments d'une météorite pierreuse (achondrite) tombée le 13 novembre 1952 dans la région de Galim (Adamoua, Cameroun).

Deux petits échantillons de météorite ont été envoyés au Laboratoire de Minéralogie du Muséum par les soins de M. Charles Guiraudie, ingénieur-géologue du Service des Mines de Yaoundé (Cameroun). Ils ont été trouvés dans la brousse par les pasteurs Bororos à l'endroit présumé d'une chute d'aérolithe survenue le 13 novembre 1952 dans la région de Galim (120 km environ à l'Ouest de Ngaoundéré, région d'Adamoua). M. Ch. Guiraudie m'a fourni, en date du 20 novembre 1953, les renseignements suivants :

« Les chefs et notables de la région de l'Adamoua, réunis à Ngaoundéré ont entendu comme moi, le bruit d'une violente explosion. Par ailleurs M. Pierre Koch, qui se trouvait à Mayao Darlé, a pu voir et décrire le phénomène. Malheureusement, la région de Galim est peu habitée et recouverte en cette saison de hautes herbes »

Le plus petit des deux échantillons, ne pesant que 9 g, est presque entier, il montre plusieurs faces ou surfaces planes, dont trois réunies au sommet. Recouverte d'une croûte de fusion noire, terne, cette météorite possède quelques piézoglyphes peu profonds. L'un des coins, ébréché, permet de voir la cassure blanche d'une matière de structure cristalline englobant quelques chondres sphériques ou allongés et de petites taches ou mouchetures de métal. Le second échantillon, plus grand (pesant 19 g), n'a pas de croûte, il est gris-noir et sa surface, polie pour l'étude en lumière réfléchie, présente une structure bréchique.

L'étude en plaque mince met en évidence la nature pierreuse de cette météorite appartenant au groupe des *achondrites*. Comme ce nom l'indique, elle a des analogies avec des chondrites mais elle est pauvre en chondres ou en est complètement dépourvue. La composition minéralogique est la même que celle de la plupart des chondrites, mais pas la structure. Celle-ci est cataclastique, bréchiforme, hétérogène. Les minéraux principaux sont : l'olivine (de signe optique négatif), l'hypersthène, le clinohypersthène, reconnaissable par ses macles polysynthétiques; l'extinction est oblique; indices et biréfringence sont les mêmes que pour l'hypersthène, mais le plan des axes est transversal; le diopside-augite est peu abondant, la merrillite (phosphate de chaux, voisin de l'apatite) forme des accumulations de petits cristaux arrondis; le plagioclase, plus abondant que dans les chondrites, est inclus dans les minéraux, le plus souvent suivant les clivages, ou bien il remplit les interstices. Les macles polysynthétiques sont assez fréquentes; mais elles sont tellement fines et serrées et les extinctions dans la zone de symétrie tellement petites qu'il est impossible, au microscope polarisant ou à l'aide de la platine universelle, de déterminer la nature précise de ce plagioclase formé à haute température. On peut constater seulement que les indices (n_m et n_p sur les faces g') sont plus bas que celui du Baume du Canada (1,54 environ). C'est donc un oligoclase acide.

Le plus frappant dans cette météorite est la richesse en veinules noires, sinueuses qui parcourent la pierre dans tous les sens, délimitant des portions anguleuses ou arrondies de la brèche ou remplissant les fissures dans les minéraux ou encore formant des gouttelettes à l'intérieur des cristaux. La matière de ces veinules est soit complètement opaque, soit composée de très petits grains de minéraux silicatés entourés d'une poussière opaque. On admet généralement que la structure bréchique et les

veinules dans les météorites sont d'origine dynamique. Les fissures produites par l'action dynamique servent de point de départ à une fusion partielle due à un brusque changement de température; la fusion ne se propage pas dans l'ensemble de la pierre parce que la consolidation est très rapide dans les fentes entourées par les cristaux froids.

Ne voulant pas sacrifier le plus petit échantillon, je ne peux pas affirmer qu'il a mêmes structure et composition. A l'œil nu il paraît contenir quelques chondres entiers et le métal forme des concentrations plus volumineuses.

L'étude de la surface polie en lumière réfléchie montre (déterminations confirmées par M. le professeur J. Orcel) que la pierre est imprégnée de minéraux métalliques. Ceux-ci constituent des grains isolés, des poussières distribuées partout, et particulièrement un réseau presque continu de filonnets très fins qui s'anastomosent, se réunissant par places en nœuds compacts. Parfois les veinules sont remplies de la gangue parsemée de petites particules métalliques. On y distingue un sulfure — la troïlite — de couleur jaune, faiblement biréflétant et le ferronickel, blanc d'acier, isotrope. Les deux sont souvent associés, soit dans un même filonnet l'un à la suite de l'autre, soit que la troïlite constitue une mince bordure plus ou moins complète, autour de FeNi. Il existe, en outre, des grains à éclat gris-terne, plus brillants que la gangue, que nous croyons pouvoir rapporter à la chromite (ou à la magnétite). L'insuffisance du matériel dont nous disposons ne permet pas de préciser cette détermination par la voie chimique.

PRÉHISTOIRE. — *Nouveaux éléments sur les industries préhistoriques de la carrière de Sidi Abderrahman près Casablanca.* Note de M. PIERRE BIBERSON, présentée par M. Paul Fallot.

La carrière de Sidi Abderrahman, près Casablanca, vient de livrer de nouveaux éléments préhistoriques confirmant que le Maroc atlantique a connu des civilisations très anciennes, voisines de la *Pebble-Culture*, qui ont précédé le Chelléacheuléen du type commun à toute l'Afrique.

La minutieuse étude de MM. R. Neuville et A. Ruhlmann a fait connaître l'intérêt stratigraphique et la très grande richesse préhistorique de la carrière Schneider de Sidi Abderrahman ⁽¹⁾.

La poursuite des travaux d'extraction des roches de la dune consolidée quaternaire a permis de nouvelles découvertes qui confirment et complètent celles effectuées en 1941.

En 1951, M. M. Gigout a signalé le recoupement, par une cunette ouverte

(1) R. NEUVILLE et A. RUHLMANN, *Coll. Hesperis, Inst. H. E. M.*, n° 8, Rabat, 1941.

à l'époque, de la falaise morte façonnée par une mer dont le maximum transgressif devait se situer vers 28-30 m ⁽²⁾.

Cette falaise est percée de grottes qui n'apparaissent plus dans la topographie actuelle mais qui sont mises au jour par les travaux en cours, au fur et à mesure de leur avancement.

L'une d'elle a livré, avec des faunes, marines d'une part, terrestres d'autre part, un mélange d'industries préhistoriques d'époques différentes toutes très anciennes. Cette grotte a été appelée la « Grotte des Ours », en raison de l'abondance des restes de *Ursus Larteti* Bourg. dans le remplissage continental remanié par la mer ⁽³⁾.

C'est une cavité d'origine vraisemblablement karstique, située à l'altitude de 24 m, au contact du substratum paléozoïque et de la dune consolidée quaternaire. Ainsi que l'indiquent les traces de nombreux griffons dans le sol de la grotte, la dissolution des grès calcaires semble avoir été provoquée par des sources abondantes qui jaillissaient au point même où affleuraient les quartzites primaires. La présence de ces sources explique que les lieux aient été fréquentés à maintes reprises par les hommes préhistoriques, bien avant même la formation des dunes et donc leur consolidation, puis leur dissolution partielle qui a provoqué la formation de la caverne.

Cette succession de phénomènes permet d'expliquer la concentration, en un point, d'industries s'échelonnant depuis l'aurore des temps quaternaires jusqu'à la dernière transgression qui a poli la grotte et l'a remplie de ses dépôts, rejetant pêle-mêle au fond de la cavité les apports continentaux qui s'étaient accumulés en ces lieux.

En raison des remaniements constatés, seul l'état physique des pièces permet de faire une classification des industries diverses que l'on recueille aujourd'hui dans le remplissage.

Pour l'instant, trois séries ont pu être isolées qui demanderont sans doute à être subdivisées par la suite :

I. Des outils très fortement roulés où dominant des galets utilisés du type des « scrapers » et « choppers » de la *Pebble-Culture* avec quelques bifaces archaïques.

II. Des outils moyennement roulés où, avec des galets taillés semblables à ceux de la série précédente, apparaissent, plus nombreux, les bifaces chelléo-acheuléens typiques.

III. Des outils faiblement roulés d'un bel Acheuléen à hachereaux avec encore de très nombreux galets sommairement aménagés.

(2) M. GIGOUT, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, n° 16, 1951, p. 298.

(3) P. BIBERSON, *C. R. Séances mens. Soc. Sc. Nat. et Phys. du Maroc*, n° 5, Rabat, 1953, p. 79.

En attribuant la transgression de la mer de 30 m au *Quaternaire récent* 1 (Q. R. 1) comme l'a fait récemment G. Lecoindre ⁽⁴⁾, on est amené à dater de cette période les industries de la série III qui lui sont contemporaines ou immédiatement antérieures; par contre la série II serait à rapporter au *Quaternaire ancien* 2 (Q. A. 2) et la série I au *Quaternaire ancien* 1 (Q. A. 1).

Les trois séries ont des affinités nettement africaines. C'est ainsi que la plupart des types de la *Pebble-Culture* décrits par M. C. Van Riet Lowe ⁽⁵⁾ se retrouvent dans la série I. Les industries de la série II sont très comparables à celles de certains niveaux d'Oldoway, analysés par le Dr L. S. B. Leakey ⁽⁶⁾. Quant à celles de la série III, elles présentent aussi beaucoup de similitude avec les industries acheuléennes de l'Afrique centrale et orientale, notamment du fait de la présence du hachereau.

La découverte d'instruments voisins de ceux de la *Pebble-Culture* dans les niveaux les plus anciens de Sidi Abderrahman n'a rien qui puisse étonner si l'on se souvient des pièces très roulées, signalées à plusieurs reprises par l'Abbé Breuil ⁽⁷⁾, qui ont été trouvées à l'état dérivé dans le poudingue de base de la carrière attribué en 1941 au Sicilien. En outre, les récoltes de quelques pièces se rapportant au groupe de la *Pebble-Culture* sur le reg ancien du Dra (Sud Marocain) signalées en 1952 par M. M. G. Mortelmans, G. Choubert et H. Hollard ⁽⁸⁾ font géographiquement la liaison avec les pays où la *Pebble-Culture* a été trouvée et décrite pour la première fois.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur les anomalies gravimétriques de la région du lac Tchad.*

Note de M. JEAN LAGRULA, présentée par M. Pierre Lejay.

Les résultats d'une deuxième reconnaissance effectuée en 1952 suivant les itinéraires marqués en trait fort sur la carte ci-contre, concernant plus de 200 stations, ne sauraient trouver place ici, mais leurs caractéristiques générales sont remarquables.

Nos valeurs de *g*, rapportées à la base de Fort-Lamy (M^{me} Duclaux et J. Martin), sont calculées dans le système homogène du Bureau Gravimétrique International. Des travaux récents du Service du Nivellement de Précision ont permis de bonnes déterminations altimétriques pour la

⁽⁴⁾ *Libyca*, 1, Alger, 1953, p. 13-15.

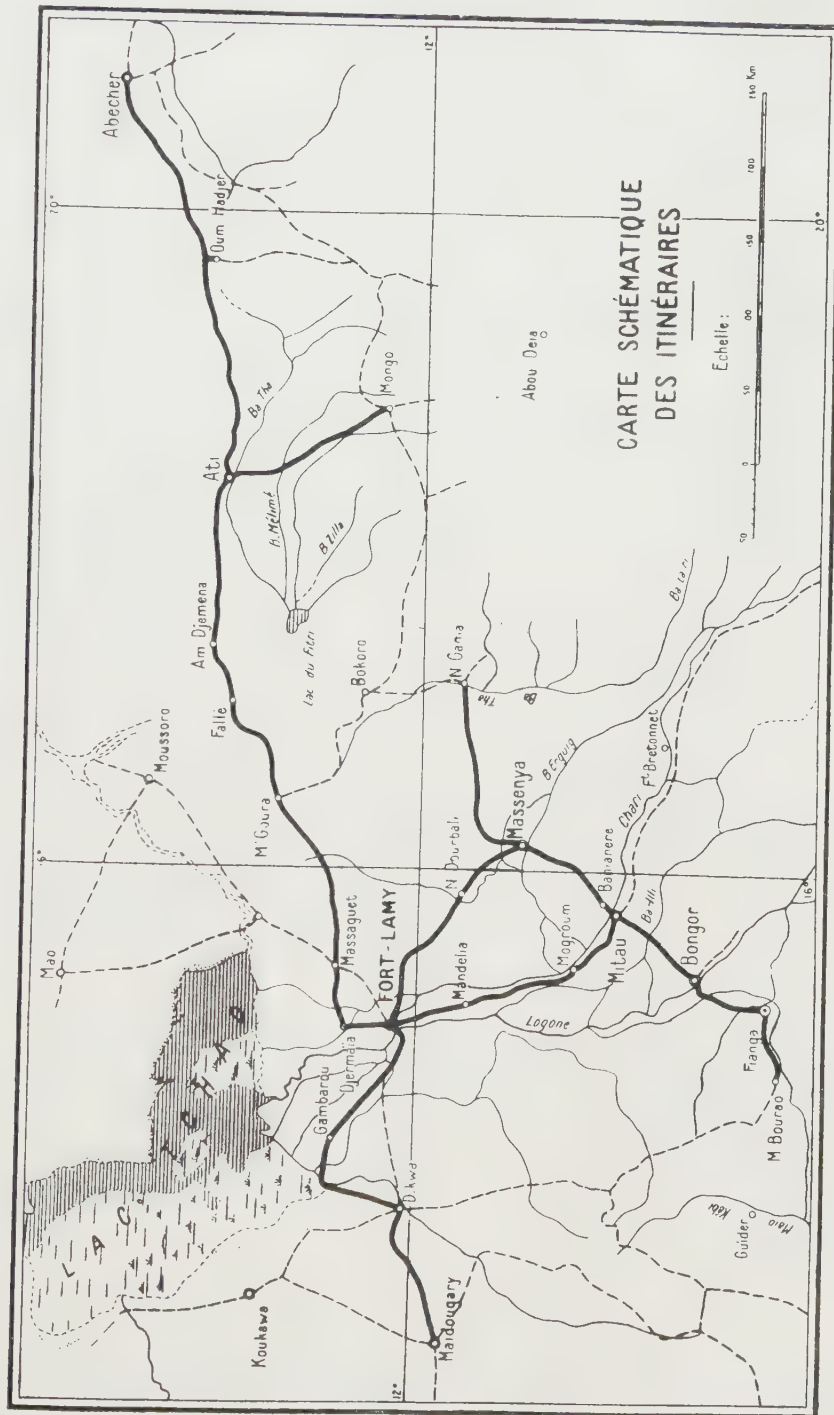
⁽⁵⁾ *The Pleistocene Geology and Prehistory of Uganda*, Part. II : *Prehistory*. Benham and Co. Colchester, England, p. 19-31.

⁽⁶⁾ *Oldovai Gorge*, Cambridge University Press, 1951, p. 34-73.

⁽⁷⁾ Abbé H. BREUIL et G. ZBYSZEWSKI, *Contribution à l'Étude des Industries paléolithiques du Portugal et leurs Rapports avec la Géologie du Quaternaire*, Lisbonne et Paris, Presses Universitaires, 2, p. 592.

⁽⁸⁾ *Comptes rendus*, 235, 1952 p. 1680.

plupart des stations. Comme de plus le relief est quasi nul, les anomalies isostatiques sont connues avec la précision de 2 ou 3 mgal, sauf vers Abécher



et Mongo où l'incertitude est, provisoirement, plus forte. A l'uniformité topographique semble s'ajouter une extrême simplicité géologique : des terrains très jeunes (plio-quaternaires) recouvriraient directement le socle antécambrien, qui apparaît en quelques affleurements et disparaît ailleurs sous une épaisseur inconnue d'alluvions. Or, les formations récentes sont bien moins denses que celles du socle ; le contraste, qui peut dépasser l'unité si les sédiments sont superficiels, doit être réduit s'ils sont accumulés en puissances importantes. Nous adopterons la valeur 0,8 (densités moyennes 2,8 et 2 pour le socle et les alluvions), ce n'est évidemment qu'un ordre de grandeur.

Nos anomalies isostatiques sont caractérisées par des variations importantes et brutales. Elles s'échelonnent entre + 40 et — 20 mgal. De Fort-Lamy à Abécher, par exemple, on ne compte pas moins de 12 maxima. Les gradients isostatiques atteignent des valeurs comparables à celle du bassin néogène du Hodna (Algérie) et, sans permettre une localisation précise, assignent aux masses responsables une profondeur maxima ⁽¹⁾ de 20, et même en certains cas 10 km. L'hypothèse la plus simple pour appliquer cette complexité inattendue consisterait à voir dans l'anomalie isostatique une fonction de la seule puissance des formations récentes, qui serait nulle pour + 40 mgal et atteindrait 3 km pour — 20 mgal. Mais ce schéma simpliste ne semble pas donner entière satisfaction aux géologues ; en particulier les anomalies les plus fortes ne seraient pas à proximité des affleurements du socle. Pour le moment aucune mesure gravimétrique n'a pu être faite au juste sur un affleurement ; on ne peut donc démontrer, mais il semble très probable que la profondeur du socle n'est pas seule à intervenir. A cause des gradients observés, c'est dans le socle lui-même, et non au-dessous, qu'il faudrait chercher une explication complémentaire. *L'influence des hétérogénéités de l'antécambrien, souvent négligée en gravimétrie lorsqu'il est profondément enfoui, pourrait être très importante là où il affleure.*

Le socle comporte-t-il des hétérogénéités de l'ordre de grandeur suivant : contraste de densités de 0,2 portant sur des puissances de 10 km ? Si les recherches de géologie et géophysique entrepris au Tchad assurent une réponse, elle n'intéressera pas ce seul territoire, mais par exemple le Hoggar ⁽²⁾ et le Canada ⁽³⁾, sans compter d'éventuels prolongements des phénomènes ainsi détectés.

⁽¹⁾ R. P. PIERRE LEJAY, *Développements modernes de la gravimétrie*, Gauthier-Villars, 1947, II^e partie ; chap. IX.

⁽²⁾ J. LAGRULA, *Travaux de l'Institut de Recherches Sahariennes*, 8, 1952.

⁽³⁾ MORRIS et J. S. INNES, *Gravity anomalies in the Canadian Precambrian Shield* (Communication au Congrès de Bruxelles, U. G. G. I., 1951).

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les transferts littoraux dans le Golfe du Lion.*Note de M^{lle} SOLANGE VERNHET, présentée par M. Paul Fallot.

Les observations montrent une prédominance nette des actions de transfert littoral d'Ouest en Est sur celles de sens opposé, sauf le long d'étroites zones d'orientation particulière (Agde et Sète). La prédominance quantitative des apports rhodaniens expliquerait les résultats de l'étude des minéraux lourds.

L'étude du littoral m'a permis de constater un remblayage plus important du flanc ouest de tous les ouvrages maritimes du Golfe du Lion, du Grau du Roi à Leucate, sauf le long de deux zones orientées au voisinage de l'Ouest-Nord-Ouest à l'Est-Sud-Est (régions de Sète et d'Agde). Ce fait implique classiquement la prédominance d'actions littorales dirigées d'Ouest en Est sur celles de sens opposé. Cette prédominance est confirmée par d'autres phénomènes : la dispersion des matériaux provenant des épis ainsi que des galets et graviers noirs provenant des roches volcaniques du cap d'Agde (à l'Est du cap); l'inflexion marquée, vers l'Est, du courant d'eau limoneuse qui, par tempête du Nord-Ouest, sort des étangs. J'ai également constaté que, pendant la durée de mes observations, un mode particulier de transfert littoral par dérive de rides submergées obliques au rivage, se faisait surtout dans cette même direction. Ces faits s'accordent bien avec une sensible dominance des vents du secteur ouest bien connue des « pratiques » de la côte et inscrite dans l'inclinaison des arbres de toute la région. Ils sont contraires à l'opinion courante basée surtout sur l'existence du grand courant de dérive Est-Ouest, mais différents travaux récents ⁽¹⁾ ont montré que l'influence de celui-ci est le plus généralement négligeable au rivage.

La prédominance du remblayage du flanc ouest des ouvrages n'a d'ailleurs pas le caractère total qu'elle prend là où le transfert littoral ne se fait que dans un sens unique, et elle apparaît comme la résultante relativement faible de puissantes actions de sens opposé. Par suite, de faibles modifications de l'ensemble des conditions régnantes peuvent en changer le sens. C'est ce qui se passe dans le secteur de Sète où le remblayage du port par l'Est semble indiscutable, et au Grau d'Agde, régions pour lesquelles, par suite d'une orientation voisine de l'Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est, les vents du Sud ajoutent leur action à celle des vents du secteur est, alors qu'ailleurs ils ajoutent leur action à celle des vents du

(¹) A. RIVIÈRE, *Proceedings of the Third International Congress of Sedimentology*, Groningen-Wageningen (Netherlands), 5-12 juillet 1951, 1, p. 211 et C. DUBOUL-RAZAVET, *Proceedings of the Thirn International Congress of Sedimentology*, Groningen-Wageningen (Netherlands), 5-12 juillet 1951, 1, p. 99.

secteur ouest. Cet état de quasi équilibre entre actions littorales inverses est souligné par le sens du remblayage du môle Richelieu, construit sur la face ouest du Cap d'Agde : bien que situé dans l'une des régions orientées Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est précitées, cet ouvrage est dégarni sur son flanc est, les matériaux provenant de l'Est étant arrêtés antérieurement par les rochers du cap d'Agde.

Les résultats de la remarquable étude de minéraux lourds faite par M. Vatan ⁽²⁾ montrant une prédominance de la dispersion des sédiments rhodaniens peuvent paraître en opposition avec les observations précédentes. La contradiction n'est qu'apparente si l'on n'oublie pas de tenir compte : 1° du fait évident (mais parfois négligé) que sur une côte soumise à des actions de transfert alternatif il y a toujours dispersion de part et d'autre du point d'apport massif de sédiments, même si l'un des sens de transfert est nettement prédominant ; 2° de la grande prédominance quantitative des apports rhodaniens (actuels et aussi anciens) ainsi que de leur fine granulométrie qui facilite leur dispersion.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'équilibre de tallage du Blé*. Note (*) de MM. **JULES CARLES**, **LOUIS SOUBIÈS** et **ROGER GADET**, présentée par M. Raoul Combes.

Le tallage est la réaction qui permet au pied du blé de maintenir son équilibre protidique ; cet équilibre est assez strict pour résister à d'importantes variations de fourniture azotée.

Les grains de blé de printemps Fylgia mis en terre emportent un capital protidique de 6,75 mg en moyenne, soit un peu plus d'un milligramme d'azote.

Les pots sont remplis d'une terre contenant 1,12 % d'azote total, dont la 200^e partie seulement est en azote nitrique directement assimilable. Le nombre de pieds de blé est tel que chacun dispose de 430 g de terre, et par conséquent de 25 mg d'azote nitrique. Dans le premier pot (I) les 4/5^e de cette terre ont été remplacés par du sable ; le II sert de témoin ; les suivants sont enrichis de quantités croissantes d'engrais azotés, 14,2 mg (III), 28,4 mg (IV), 42,6 mg (V), 56,8 mg (VI) et 113,6 mg (VII) d'azote sous forme de nitrate d'ammoniaque. Pour chacune des analyses, un pied moyen a été prélevé.

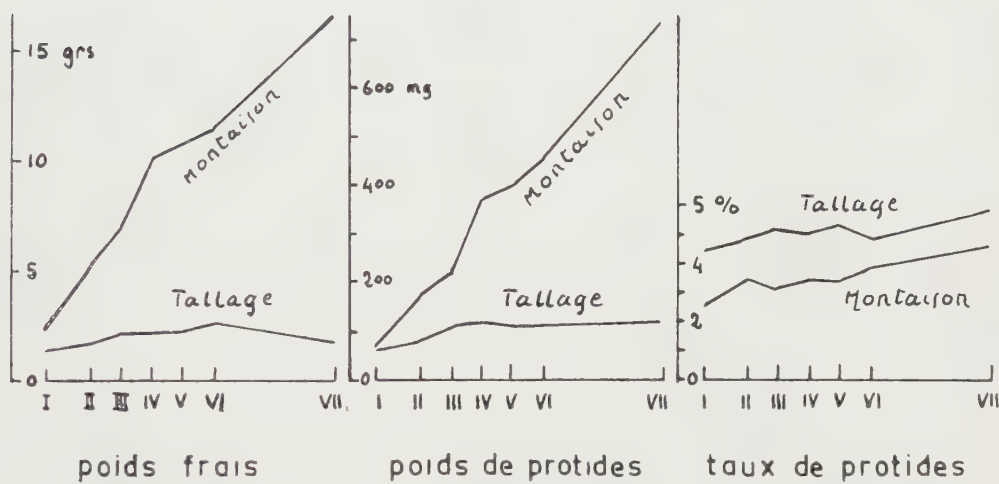
Lorsque la première feuille et les toutes premières racines se sont déve-

(2) *Sédimentation et Quaternaire*, France 1949 (*Comptes rendus du Congrès tenu en Charente et en Dordogne*, 1, p. 147).

(*) Séance du 9 décembre 1953.

loppées, 11 jours après les semailles, le capital primitif d'azote est pratiquement inchangé, mais les $4/5^e$ de ces réserves ont passé dans la jeune tige qui pèse environ 100 mg. La jeune plante parviendra à récupérer une grande partie des réserves que détient encore la graine, mais une nouvelle période s'ouvre pour elle et l'absorption de l'azote du sol va commencer. Le système racinaire se développe d'autant plus que l'azote est plus rare, tandis que l'abondance d'azote freine cette croissance.

Analyse d'un pied moyen de BLE au moment du Tallage et de la Montaison



En abscisse, la distance entre les pieds est proportionnelle à la quantité d'azote nitrique dont ils disposent.

Trois semaines plus tard, 33 jours après les semailles, nous arrivons à la période de tallage, ou, plus exactement, le tallage entre dans sa phase décisive. Jusque là, les différences d'engrais n'ont guère influé sur l'apparence extérieure qui semble dépendre encore du patrimoine héréditaire de la variété. Le développement embryonnaire de l'épi, commencé à l'époque de la quatrième feuille, est déjà assez avancé, et la tallaison est la même pour tous les pieds : trois brins dont les deux premiers se sont dédoublés.

Le maître brin représente 60 % du poids total, et le second 20 % ; les autres brins se partagent le dernier cinquième. Les limbes représentent à ce moment 60 % du poids du pied et maintiennent leur taux protidique au voisinage de 5,5 % avec une exception pour le premier qui dépasse à peine 5 % tandis que le dernier dépasse 7 %. Cette homogénéité est encore plus remarquable dans le pourcentage global qui maintient son taux entre

4,5 et 5 % avec la seule exception du dernier qui atteint près de 6 %. A ce moment, la quantité normale de protides détenue par un pied de blé oscille entre 100 et 120 mg si riche soit le sol.

A cette normalité des protides s'oppose la diversité des taux glucidiques par où se nuancent la vitalité et la santé de la plante. Au lieu d'un taux normal, les glucides présentent un optimum : synthétisés par la plante, ils manifestent sa vitalité. Les pieds pauvres en protides semblent freinés par la synthèse déficiente de leur chlorophylle (un peu d'azote suffit à faire reverdir), tandis que les pieds trop riches semblent avoir trop restreint les entrées minérales.

Quinze jours plus tard, la montée commence et les brins quittent les uns après les autres le plateau de tallage. Le changement d'équilibre est visible dans l'aspect général de la plante. Le maître brin représente encore 60 % du premier pied, mais 52 % seulement chez le témoin : le reste du pied a pris d'autant plus d'importance relative que l'azote est plus abondant, tant et si bien que le maître brin arrive à représenter moins de 30 %.

Bien que le pied ait augmenté son capital protidique jusqu'à le sextupler, le taux des protides a baissé, mais reste constant et sa normalité oscille entre 4,6 et 5 % dans les limbes, entre 1,75 et 2 % pour les gaines et autour de 3,5 % pour l'ensemble du pied.

L'augmentation des glucides est plus grande que celle des protides, mais, résultat paradoxal, le taux en est d'autant plus bas que la plante est en meilleure santé : l'abondance des protides favorise leur migration et leur utilisation ⁽¹⁾. L'activité synthétique et la croissance qui en résulte est d'autant plus grande que les tissus accumulent moins les produits de cette synthèse; elle est par contre freinée dans les pieds pauvres en protides, parce que leurs tissus sont surchargés de glucides.

Le tallage est donc une réaction d'équilibration du type décrit par la loi de Le Chatelier. La plante maintient son équilibre protidique d'abord par la diminution des entrées obtenue par le freinage de la croissance racinaire, puis, au moment du tallage, par l'utilisation des brins secondaires pour y répartir ses acquisitions. La croissance proportionnelle permet d'équilibrer les taux protidiques et, la floraison finie, tous les brins en bonne santé s'installent dans un équilibre que l'on peut considérer comme typique de la variété.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1419.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique d'une Borraginacée vivace : Anchusa sempervirens. I. Glucosides et fructosides de la racine.* Note de MM. **ROBERT BOURDU** et **MARCEL QUILLET**, présentée par M. Raoul Combes.

La racine d'*A. sempervirens*, pris comme type de Borraginacée vivace contient deux séries de glucides : l'une à base de fructose : fructose, saccharose, glucofructosanes peu polymérisés; l'autre à base de glucose : glucose, saccharose, dextranes et amidon. La faible polymérisation et les termes intermédiaires semblent révéler un équipement enzymatique d'activité faible.

H. Belval et L. Evin ont signalé, il y a une dizaine d'années ⁽¹⁾, que l'on trouvait dans les racines des Borraginacées vivaces des fructosanes d'un type spécial dont ils donnaient une description sommaire en notant qu'ils s'accompagnaient d'un peu de réducteur et de saccharose.

Ce n'est cependant pas là leur seule réserve glucidique : une accumulation d'amidon généralement accompagnée de substances dextriniformes était restée insoupçonnée, bien que facile à déceler sur les coupes par le réactif à l'iode. On comprend qu'elle n'ait pas été recherchée dans une étude rapide car les racines des Dicotylédones à fructosanes précédemment étudiées : Composées, Campanulacées, Lobéliacées n'en renfermaient jamais.

Ici nous l'avons observée surtout dans la région profonde de l'écorce, dans les rayons médullaires et les régions moyennes de la moelle. Il s'agit d'une masse importante dont on voit, pendant le cycle végétatif, le taux varier ainsi que la coloration sous l'action de l'iode, ce qui prouve qu'elle intervient d'une façon active dans le métabolisme.

La présence de glucosanes à côté de fructosanes dans l'organe de réserve rapproche plutôt ce chimisme de celui de certaines Monocotylédones dont les bulbes et les rhizomes présentent également ce double équipement glucidique : Liliacées, Amaryllidacées, Iridacées, etc.

Voici les résultats de nos recherches chimiques sur la constitution glucidique totale de la racine d'*Anchusa sempervirens*, bon représentant de la famille, dont nous nous proposons de publier incessamment les variations saisonnières.

L'extraction des glucides a été conduite avec toute la prudence possible pour ne point altérer ceux dont la fragilité est notoire.

1° *Groupe des sucres réducteurs, du saccharose et des glucofructosanes.* — Tout est entraîné par l'alcool à 60° bouillant. Puis après les purifications ordinaires, la liqueur est chromatographiée sur papier (entraîneur :

(1) *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 900.

phénol/eau; révélateur : urée (5 g), acide phosphorique (5 ml), eau (15 ml), éthanol (q.s.p. 100 ml).

Le réducteur est constitué par le mélange : glucose-fructose. Les fructosides forment une succession régulière de 9 taches distinctes se situant entre le saccharose et le point de départ. On n'observe jamais la traînée typique correspondant aux polymères supérieurs des chromatogrammes des Composées⁽²⁾. Le rythme des taches est, par contre, tout à fait comparable à celui des premiers termes de la série des glucosides de *Taraxacum dens-leonis* auxquels nous les avons référés; ce qui laisse supposer que ce sont là les mêmes sucres. Leur taux peut s'élever à 17 % du poids sec.

Tous ces fructosides donnent des complexes barytiques solubles à l'eau froide mais insolubles dans un milieu tant soit peu alcoolisé. Séparés ainsi du réducteur et du saccharose, débarrassés de la baryte, précipités plusieurs fois par l'alcool fort, ils donnent une masse hygroscopique, non réductrice, dont le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ est voisin de -10° . L'hydrolyse acide donne un mélange de glucose et de fructose de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -65^\circ$ à 15° , ce qui correspond à une proportion moyenne de 18,5 % de glucose. Il s'agit donc d'un groupe de glucosides riches en glucose comme peuvent l'être les premiers termes de la série extraite des Topinambours.

2° *Groupe des dextranes*. — Au long de l'année, sauf au moment de la floraison, il est possible d'extraire par une lixiviation rapide à l'eau à 80° , en milieu neutre, des substances qui résistent à la défécation au sous-acétate de plomb, ne donnent jamais de bleu à l'iode, ont un pouvoir rotatoire fortement dextrogyre et ne livrent que du glucose à l'hydrolyse acide. ($[\alpha]_D$ de l'hydrolysate = $+52^\circ$; glucosazone typique.) Suivant l'époque certaines non réductrices, se colorent en rouge-brun par l'eau iodo-iodurée, coloration qui disparaît à chaud pour réapparaître à froid, d'autres restent incolores dans ces conditions et présentent un pouvoir réducteur faible. Ces caractères sont ceux des érythro-dextrines et des achroo-dextrines signalées dans l'hydrolyse *in vitro* de l'amidon mais jamais isolées encore, à notre connaissance, des organismes vivants.

Leur proportion n'est pas négligeable : généralement voisine de 1 %, on peut en trouver jusqu'à près de 2 % du poids sec. Précipitées par l'alcool fort, ces dextrines donnent une poudre blanche amorphe, peu hygroscopique de pouvoir rotatoire spécifique respectivement de $[\alpha]_D = +160^\circ$ pour la première et de $[\alpha]_D = +115^\circ$ pour la seconde.

3° *Groupe de l'amidon et des substances amyloïdes*. — La pulpe précédemment épuisée, traitée par l'eau bouillante donne un empois bleuissant

(2) M. QUILLET et R. BOURDU, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1079.

fortement par l'iode. Cet empois traité par l'amylase pancréatique, déféqué pour ôter la gomme entraînée, puis hydrolysé à fond par ClH donne une quantité de glucose qui permet d'évaluer la richesse initiale en amidon. La pulpe en contient de 35 à 40 % du poids sec.

Cet équipement glucidique paraît typique des Borraginacées vivaces sur lesquelles l'un d'entre nous a déjà fait plusieurs sondages. Il est complexe, mais, peut être, cette complexité apparente s'explique-t-elle simplement par la lenteur et la faiblesse relative de l'activité enzymatique pendant une grande partie de l'année, ce qui rendrait compte à la fois de la persistance des glucides intermédiaires et de l'incapacité à polymériser les glucosides plus haut que les premiers termes de la série classique.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude histologique de la formation du point végétatif dans le bourgeonnement de pétioles de Drosera rotundifolia L.* Note de M^{me} ANNA FAVARD, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude histologique du bourgeonnement pétioleaire de *Drosera rotundifolia* nous révèle que le point végétatif naissant, issu d'une ou de quelques cellules épidermiques produit, très précocement des feuilles avant d'être organisé complètement et ne montre à aucun moment d'initiales apicales.

Sur le pétiole isolé, le bourgeon proprement dit se forme par différenciation progressive et orientée d'une ou de quelques cellules de l'épiderme supérieur.

Les premières mitoses anticlines commencent dans les *cellules banales de l'épiderme* où elles affectent une aire assez étendue. Les cellules stomatiques, les cellules distales des poils *demeurent toujours inchangées*. A ces premières divisions font suite d'autres, surtout péricleines, et quelquefois obliques, donnant naissance à des groupes de petites cellules logées d'abord à l'intérieur de la membrane de la cellule-mère, mais qui, par la suite la déchirent en déterminant la formation de petits renflements. Cependant, toutes les cellules-mères n'évoluent pas en même temps, certaines prolifèrent plus vite paraissant induire les divisions voisines. Il s'édifie ainsi un massif de petites cellules en avance sur les voisines, toutes issues d'une ou de quelques cellules épidermiques seulement.

L'impulsion prolifératrice gagne souvent très tôt les tissus sous-jacents qui s'adaptent à la croissance de l'épiderme. Mais contrairement à l'opinion de Behre ⁽¹⁾ nous avons constaté que *l'assise sous-épidermique est étrangère à l'édification du méristème apical des bourgeons*. Ceci se voit à l'étude minutieuse et répétée, sur de nombreux échantillons, de l'évolution

(¹) *Planta*, 7, 1929, p. 208-306.

du mamelon épidermique et du comportement des lacunes et des chambres sous-stomatiques du mésophylle.

A partir de la cellule-mère épidermique, une différenciation progressive s'observe tandis que les cellules se multiplient. Elle s'accroît peu à peu dans une zone médiane ou latérale où la prolifération est plus active. Dans le renflement arrondi qui se constitue, on suit, sur une même coupe la transition entre les cellules moins différenciées des bords et de la base, et celles déjà méristématiques d'un petit massif médian ou latéral qui deviendra le méristème apical. Les cellules plus vacuolisées de la base de la production épidermique et les cellules remaniées du mésophylle, d'abord en simple contact, évoluent en un tissu commun qui raccorde le méristème aux tissus du pétiole. A la fin de ce stade, l'épiderme du futur bourgeon forme une couche continue dans la partie médiane du méristème apical. Il renferme des tanins. L'assise sous-épidermique, au contraire n'est continue que par endroits.

A partir de ce stade s'amorce un changement déterminant. La différenciation s'arrête à la base et sur les côtés des tissus touchés. Par contre, dans le méristème apical, s'accroît une prolifération latérale accompagnée d'un surcroît de différenciation affectant une partie plus ou moins grande de l'apex, parfois sur deux côtés. On y distingue des divisions périclinales de l'assise sous-épidermique là où elle est nette. De cette prolifération vont naître les premiers initiums foliaires. La poussée qui en résulte amincit l'épiderme là où elle a lieu, et en même temps l'apex s'aplatit.

Quand elles sont deux, les premières ébauches foliaires sont souvent opposées mais peuvent être jumelées. Elles se différencient très vite en donnant de petites feuilles pourvues ou non d'un ou de plusieurs tentacules. Mais il y a parfois une seule ébauche foliaire, plus ou moins embrassante, qui peut englober presque tout le méristème apical. Après la surrection de ces ébauches foliaires déjà différenciées dorsalement, le point végétatif, fortement entamé, se reforme plus ou moins rapidement et donne naissance à de nouvelles feuilles.

Ainsi le petit renflement épidermique qu'on pourrait appeler pro-caulinaire, va former les premières feuilles alors qu'il ne comprend qu'un *début d'organisation*; l'épiderme apical est individualisé, mais la deuxième assise tunicale est encore peu nette; un méristème vacuolaire assez irrégulier commence à s'organiser à la base. Ce qui est particulièrement important, c'est que ce point végétatif primordial ne *commence pas par mettre en place des cellules initiales axiales* mais un groupe de cellules méristématiques primaires mal organisé, sur les côtés duquel des différenciations plus poussées donnent naissance aux initiums foliaires. Ainsi dès sa formation, le point végétatif est surbordonné à la naissance plus ou moins latérale des

feuilles. Celles-ci laissent apparaître dans l'aire apicale axiale, *l'ébauche d'un méristème primaire d'attente* ⁽²⁾. Bien que ce méristème d'attente ne soit pas encore visible sous l'épiderme il s'esquisse déjà dans les cellules épidermiques terminales qui, lors de la naissance des initiums foliaires, deviennent moins méristématiques que les autres (présence de grandes vacuoles et de beaucoup de tanins). Plus tard il s'étendra à mesure que les feuilles naîtront plus latéralement.

En conclusion, nous insistons sur cette *organisation progressive* du point végétatif. La naissance des feuilles, qui est déterminante, se fait d'abord d'une manière assez anarchique, et les premières feuilles sont de formes peu constantes, parfois même rudimentaires. L'ontogenèse foliaire ne se régularisera que peu à peu, en devenant de plus en plus latérale. Le méristème apical sous-épidermique dont on ne saisit pas pendant longtemps d'organisation précise va donner l'anneau initial subterminal et le méristème médullaire. Pendant ce temps, le méristème terminal d'attente s'individualisera de plus en plus.

BOTANIQUE. — *Étude cytologique d'un hybride naturel intergénérique d'Hordeum et d'Agropyrum* : X *Hordeopyrum Rouxi* Nob. Note de M. MARC SIMONET, présentée par M. Louis Blaringhem.

Un hybride naturel *Hordeum secalinum* ($2n = 28$) X *Agropyrum repens* var. *littorale* ($2n = 42$) = *Hordeopyrum Rouxi* Nob. a été retrouvé sur le littoral méditerranéen. Ses épis possèdent une structure en mosaïque du nombre des épillets des espèces parentes sur les dents du rachis. Il est à $2n = 49$; soit un doublement chromosomique ♀ ($2n = 28$) ♀ + $n = 21$ ♂: $2n = 49$).

Il existe sur notre littoral méditerranéen une Graminée dont la constitution morphologique, la stérilité et la rareté ont vivement intéressé les premiers botanistes qui l'étudièrent.

Découverte en 1858 par H. Roux, et aussitôt appelée *Agropyrum* (*Triticum*) *Rouxi* Gren. et D. Jouve, puis *Triticum Rouxi* D. Jouve fut ensuite *Rouxia hordeoides* comme genre (Husnot) ou sous-genre (Rouy), son statut spécifique est toujours discuté. C'est Duval-Jouve, en 1875 qui, semble-t-il, émit le premier ⁽¹⁾ l'hypothèse d'une origine hybride, hypothèse reprise depuis par certains auteurs, mais aussi rejetée par d'autres; et si hybridation il y a eu, les avis diffèrent quant aux espèces qui auraient pu, éventuellement, jouer un tel rôle. Tous sont cependant d'accord pour trouver la plante curieuse, intermédiaire entre les orges et les *chiendents*.

(2) R. BUVAT, *Comptes rendus*, 223, 1951, p. 813.

(1) *Bull. Soc. Bot. France*, 22, 1875, p. 285.

Morphologiquement, la plante présente dans ses épis une structure en mosaïque; à la base de l'épi, quelques épillets ternés du type *Hordeum*, au milieu des épillets géminés et au sommet des épillets solitaires du type *Agropyrum*. Ce fait a déjà été signalé chez quelques hybrides intergénériques, *Agroelymus* et *Hordeosecale* réalisés précisément entre des genres des Sous-tribus des *Hordeacæ* à épillets ternés (*Elymus*, *Hordeum*) et des *Triticeæ* à épillets solitaires (*Agropyrum*, *Triticum*, *Secale*).

Depuis de nombreuses années, il ne paraît pas que la plante ait été retrouvée. Nous nous sommes proposé de la rechercher, d'essayer d'en préciser l'origine, le rang spécifique et d'en étudier le comportement cytologique. Ce sont les premiers résultats de ces études qui font l'objet de la Note actuelle.

La plante est très rare; nous n'avons pu en découvrir que deux exemplaires, l'un en 1935 en compagnie de notre ami Kuhnholz-Lordat, l'autre en 1937, dans les prairies maritimes situées entre Montpellier et Palavas (Hérault). Pérénnes et transplantés en milieu humide, ils se cultivent très bien en pots.

Dans les deux cas la plante fut trouvée au milieu d'une colonie bien établie d'*Hordeum secalinum* d'où elle émergeait par sa taille plus haute et ses épis allongés; la colonie était formée à quelques mètres de nombreux pieds d'une forme littorale, gracie et élevée d'*Agropyrum repens* (*sensu lato*), à l'exclusion de toute autre espèce du genre.

Les deux exemplaires récoltés étaient entièrement stériles et bien semblables à la plante de Roux : touffes cespitueuses et épis toujours un peu fragiles du type *Hordeum*, mais allongés et grêles du type *Agropyrum* et présentant aussi la structure en mosaïque. Pour les autres caractères morphologiques et végétatifs ils sont également bien intermédiaires entre les *H. secalinum* et *A. repens* var. *littorale* parmi lesquels ils ont été récoltés.

Du point de vue cytologique l'*H. secalinum* est tétraploïde à $2n = 28$, l'*A. repens* hexaploïde à $2n = 42$ et les deux individus intermédiaires récoltés parmi eux sont heptaploïdes à $2n = 49$, c'est-à-dire instables et non équilibrés comme le sont en général les hybrides réalisés entre plantes à nombres chromosomiques différents. De plus, il est remarquable de signaler que dans les deux cas, il y a eu doublement de la garniture chromosomique de l'*H. secalinum* ($2n = 28 \text{ ♀} + n = 21 \text{ ♂} : 2n = 49$). En l'occurrence, l'*H. secalinum* au pied duquel les deux plantes ont été trouvées a du jouer le rôle de porte-graines; nous pouvons donc le considérer comme le géniteur ♀. Dans la littérature, les exemples de doublements chromosomiques d'origine ♀ sont d'ailleurs nettement plus fréquents que ceux d'origine ♂.

Pour nous, il ne fait pas de doute que la plante de Roux est un hybride : les analyses morphologiques et cytologiques concordent. De plus, puisque nous avons aussi des données sur le sens de l'hybridation, nous confir-

mons ⁽²⁾ notre proposition d'appeler la plante : *X Hordeopyrum Rouxi* Nob. (*H. secalinum* \times *A. repens* var. *littorale*) = *Agrohordeum Rouxi* G. Camus ⁽³⁾.

Les hybrides naturels entre les *Hordeaceæ* et les *Triticeæ* ne sont pas communs. Stebbins et ses collaborateurs ⁽⁴⁾ ont notamment récolté et étudié aux États-Unis, en Californie, un *Agropyrum pauciflorum* ($n = 14$) \times *Hordeum nodosum* ($n = 14$) assez voisin par conséquent de l'*Hordeopyrum Rouxi*. Expérimentalement, nous savons que M. De Cugnac a réalisé une combinaison aussi proche *Hordeum secalinum* \times *Agropyrum caninum* dont nous donnerons prochainement le détail.

L'analyse méiotique de l'*Hordeopyrum Rouxi* n'a pas encore été entreprise, mais elle fera l'objet d'une étude ultérieure. Notons dès maintenant que Stebbins et ses collaborateurs (*loc. cit.*) ont trouvé dans la réduction chromatique de l'*A. pauciflorum* \times *H. nodosum*, à la métaphase I, une conjugaison assez forte, la combinaison la plus fréquente (45,3 %) étant de 6 bivalents et 16 univalents ($6_{11} + 16_1$). D'autres hybrides entre *Agropyrum* et *Elymus* ont parfois une conjugaison encore plus forte. Il est remarquable que des hybrides entre Sous-tribus différentes aient un tel comportement méiotique, alors qu'entre genres d'une même Sous-tribu comme les *Triticeæ*, les hybrides F_1 *Triticum* \times *Secale*, *Aegilops* \times *Triticum*, par exemple, ont le plus souvent une conjugaison nettement plus faible, en majorité asyndétique ⁽⁵⁾.

BOTANIQUE ET EMBRYOGÉNIE. — *Sur les très jeunes plantules de Ceterach officinarum Willd. et d'Asplenium Trichomanes (L.) R. Br. récoltés dans le Midi de la France.* Note de M^{me} LILY ROHLES, présentée par M. Louis Blaringhem.

La culture de prothalles et de jeunes plantules, au laboratoire, dans des conditions de lumière atténuée et d'humidité d'air saturé, a permis de suivre la croissance des deux espèces et de les distinguer dès la première fronde dressée sans écailles. Les frondes 2, 3, 4 des *Ceterachs* portent les écailles caractéristiques du genre.

Nous avons récolté à Sisteron (Basses-Alpes), au mois d'avril 1952, un lot de plantes adultes *Ceterach officinarum* Willd. et quelques *Asplenium Trichomanes* (L.) R. Br. Ces plantes, mises à l'étude au Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences et surveillées depuis plus d'un an au point de vue de leur croissance régulière, ont donné un an après, des prothalles et, quelques mois plus tard, des plantules à divers âges.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1210.

⁽³⁾ A. CAMUS, *Ann. Soc. Linnéenne*, Lyon, 79, 1935, p. 53.

⁽⁴⁾ *Ann. J. Bot.*, 33, 1946, p. 579.

⁽⁵⁾ *Ann. Amél. des plantes*, 1952, (2), p. 175.

D'autre part et au cours des mêmes recherches, nous avons trouvé sur un rocher calcaire du territoire de Forcalquieret (Var), une faille peuplée uniquement de *Ceterach officinarum* Willd. C'est l'examen détaillé de cette récolte qui nous a permis de faire une analyse des caractères infantiles des écailles de cette Fougère ⁽¹⁾. Nous avons pu suivre le développement de la très jeune plantule *a* nourrie par un prothalle (*fig. a*) en pleine force : à la base, une houppe de poils rhizoïdes et des anthéridies nombreuses, les unes ouvertes et vides, d'autres en voie de développement ; au-dessus une racine primaire encadrée d'archégones. La jeune plantule est fixée solidement sur le prothalle et la première fronde est un axe allongé que termine une spatule cordiforme. La vascularisation est très simple : une colonne centrale avec dichotomie à quelques dixièmes de millimètre de l'encoche ; la dichotomie est bien visible sur la première fronde 1 (*fig. c*) qui n'a pas de déroulement en crosse. Sur les bords de la lame dressée, de petites émergences multicellulaires, dépourvues de chlorophylle, ont retenu notre attention, alors que les écailles caractéristiques du *Ceterach* ⁽¹⁾ n'ont pu être observées que sous les seconde et troisième frondes (*fig. c*, 2 et 3) ; on peut attribuer l'absence d'écailles sur la fronde 1 à un arrêt de développement concordant avec la croissance des frondes ultérieures 2 et 3.

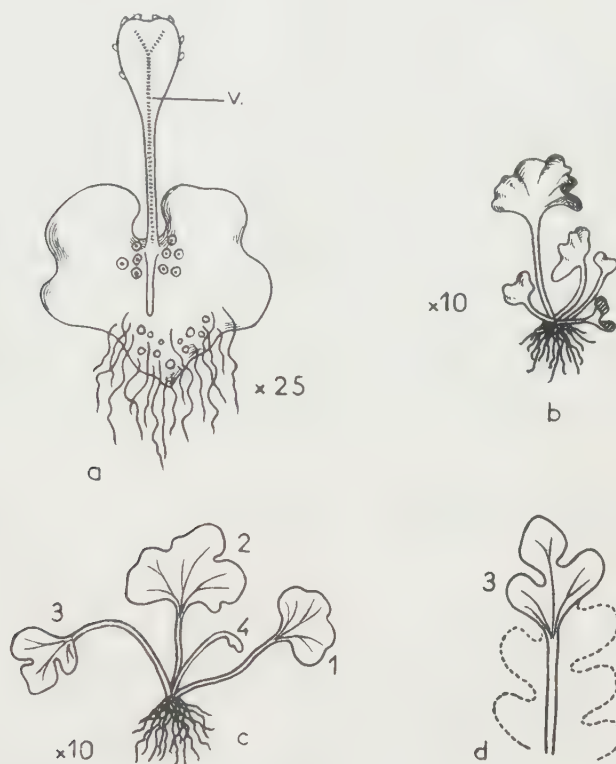
L'examen fait au microscope, à un faible grossissement, nous permet de constater, pour la racine, une épaisseur cylindrique. Or, nous avons, pour le contrôle de la dénomination de cette plantule, le lot abondant et prospère prélevé à Forcalquieret (Var) et soumis, depuis un an, aux mêmes conditions physiologiques d'élevage au laboratoire. Il y a identité de développement pour toutes les phases du début de la croissance. Nous avons suivi, semaine par semaine, le développement des jeunes plantules et nous donnons les dessins de *Ceterach officinarum* Willd. depuis le prothalle jusqu'à la quatrième fronde. Il y a d'ailleurs, pour de nombreux exemplaires, disparition précoce de la jeune racine et la croissance des plantules est alors assurée grâce au développement d'une houppe de rhizoïdes étalée sur la terre provenant de la station d'origine. Cette terre recouvre le fond d'un vase plat en faïence recouvert par une plaque de verre.

A la fronde 4 de la figure *c*, le déroulement est apparent et il en reste des traces évidentes sur la fronde 3. La fronde 1, antérieure aux trois autres, ne laisse deviner aucune trace de déroulement et la courbure de l'axe est en rapport avec l'arrêt précoce de l'étalement du limbe où une esquisse de la nervation fournit l'explication de l'encoche supérieure

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1634.

profonde. Nous insistons, pour ce limbe 1, sur la disposition des nervures grêles formant un début de vascularisation.

Sous la fronde 2 des échantillons de contrôle de Forcalqueiret et des *Ceterachs* de Sisteron, nous trouvons déjà le caractère propre à l'espèce



a, prothalle adulte de *Ceterach officinarum* Willd. de la station de Sisteron; *v.*, vascularisation; *b*, jeune plantule d'*Asplenium Trichomanes* (L.) R. Br. de la même station; *c*, plantule de *Ceterach* à 4 frondes; *d*, schéma d'interprétation.

Ceterach officinarum Willd.; présence de rares écailles dispersées sur la face inférieure. Les nervures sont encore irrégulières, ainsi que les contours des limbes.

La fronde 3 retient notre attention: elle confirme la particularité signalée dans toutes les diagnoses du *Ceterach* et de quelques espèces affines dont le *Nothochlaena Marantæ* (L.) R. Br. Le schéma *d* est, pour nous, l'explication possible de la disposition asymétrique des pinnules d'une fronde adulte de *Ceterach*; le trait plein de *d* indique le contour de la fronde 3 (*fig. c*), qui a inspiré cette interprétation; le pointillé marque le contour de la fronde adulte qui naîtra plus tard.

Les fixations de ces différentes étapes sont en cours et donneront lieu à une démonstration anatomique.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La graine et le liquide séminal* d'*Allanblackia parviflora* A. Chev. Note de M. **GEORGES MANGENOT**, présentée par M. Raoul Combes.

L'embryon d'*Allanblackia parviflora* A. Chev., tubercule sans cotylédons, croît aux dépens d'un liquide sécrété, par la paroi de la graine, à travers une couche d'albumen très réduite. Il se différencie histologiquement après avoir atteint sa dimension définitive. Le liquide séminal, dont on peut obtenir, aseptiquement, des volumes importants, est fortement acide, riche en sucres, sodium et potassium.

Les graines de la Guttifère *Allanblackia parviflora* grandissent, dans la pulpe mucilagineuse du fruit, sans que se développe l'embryon : à l'intérieur de ces graines, est sécrété, à travers un albumen réduit à une très mince nappe pariétale, un liquide limpide et incolore. Le tégument séminal est alors une mince membrane, dont la structure, très particulière (elle sera décrite ultérieurement) paraît liée à son activité sécrétoire. La croissance de la graine s'arrête lorsque celle-ci est devenue une vésicule de la dimension approximative d'une datte, à paroi épaisse de 2 mm environ.

C'est alors que commence le développement de l'embryon : jusqu'alors globule microscopique indifférencié, il grandit peu à peu aux dépens du liquide contenu dans l'outre séminale ⁽¹⁾. Il s'accroît d'abord, surtout perpendiculairement à l'axe de la graine et devient ainsi une petite lentille d'un blanc légèrement verdâtre. Il s'allonge ensuite, acquiert la forme d'une toupie, puis d'une amande et finit par occuper tout l'espace primitivement rempli par le liquide séminal. C'est alors un tubercule aphyllé, de consistance molle, formé de cellules parenchymateuses à parois minces ; entre les deux pôles caulinaire et radiculaire, s'étendent des cordons procambiaux. Ayant ainsi atteint sa dimension définitive, l'embryon durcit et verdit rapidement ; les parois de ses cellules s'épaississent et leur intérieur est bientôt rempli de la graisse concrète qui forme la réserve caractéristique de ces graines. Les cordons procambiaux se différencient en faisceaux libéro-ligneux à structure d'emblée superposée. Aux deux pôles, les méristèmes caulinaire et radiculaire apparaissent comme de minuscules verrues. Au moment de la germination, ils développeront directement une tige feuillée et une racine.

La fécondité d'*Allanblackia parviflora*, espèce commune dans les forêts équatoriales d'Afrique occidentale, le nombre élevé de graines dans chaque

(¹) D'après Koor (Comptes rendus, 237, 1953, p. 272) « Les graines d'*Allanblackia floribunda* Oliv. possèdent un embryon volumineux dont, à l'état jeune, une partie est un liquide qui disparaît lorsque l'embryon arrive à maturité ». *A. parviflora* et *A. floribunda* sont deux espèces vicariantes, très voisines, la première d'Afrique occidentale, la seconde d'Afrique centrale. L'indication donnée par Koor est donc certainement inexacte.

fruit, la dimension de celles-ci et la possibilité de les ponctionner aseptiquement, sont autant de conditions qui permettent sans difficultés, d'obtenir et de conserver, en ampoules scellées, des volumes importants de liquide. Ce dernier est utilisé directement par l'embryon, l'albumen restant réduit à l'extrême, tandis que le lait de Coco s'épuise à mesure que se développe l'albumen, la croissance de l'embryon étant négligeable. Les conditions physiologiques réalisées dans les deux cas sont donc très différentes.

Voici quelques notions sur les propriétés du liquide séminal d'*Allan-blackia*, prélevé au moment où commence le développement embryonnaire (d'après un dosage effectué au Laboratoire d'analyse de l'Institut d'Enseignement et de Recherches Tropicales de Bondy).

pH à l'état frais : 4,7 à 4,9; après stérilisation à l'autoclave : 4,56. Extrait sec : 3,28 g pour 100 cm³ de liquide. Sucres (exprimés en glucose) : 2,66 % du liquide; 70,4 % de l'extrait sec. Éléments minéraux (dosages par spectrographie et teneurs exprimées en pour-cent du poids de l'extrait sec). Ca : 0,46 %; Na : 0,138 %; K : 0,628 %; Mg : 0,05 %.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des itols et des hétérosides du Gui, Viscum album L. (Loranthacée)*. Note de M. VICTOR PLOUVIER, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En 1907, Tanret a extrait des fruits de Gui l'inositol inactif et l'inositol racémique. Il a signalé la présence de composés inositiques dans les feuilles car celles-ci lui ont donné une réaction de Scherer très intense en ne fournissant que fort peu d'inositoï (¹). Le présent travail a pour but de rechercher ces composés dans les rameaux et feuilles du Gui et par extension d'examiner les relations qui peuvent exister entre la composition glucidique du Gui et celle des arbres sur lesquels il se développe.

Le matériel d'étude a été prélevé sur 21 espèces d'arbres provenant notamment des Établissements Vilmorin, du Bois de Vincennes et de l'École d'Horticulture du Breuil. Les méthodes d'extraction et d'identification, déjà décrites, restent les mêmes (²).

1° *Itols*. — Le pinitol a été extrait des tiges et feuilles de Gui de *Populus Eugenei*, *Pirus Malus*, *Cratægus Crus-Galli*, *Robinia Pseud'Acacia*, *Tilia vulgaris*, *Fraxinus excelsior*, des tiges de Gui de *Populus nigra*, *Juglans major*, *Carpinus Betulus*, *Quercus palustris*, *Cratægus oxyacantha*, *Prunus Padus*, *Acer campestre*, des feuilles de Gui de *Populus robusta koreana* (rendements variables, maximum pour feuilles de Gui de *Tilia* 0,28 % sec).

(¹) G. TANRET, *Comptes rendus*, 145, 1907, p. 1196.

(²) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1842; 227, 1948, p. 85, 225 et 604.

Parmi ces arbres, seul le *Robinia* renferme du pinitol. On peut donc affirmer que cet itol appartient au Gui et ne lui a pas été donné par son hôte.

Le québrachitol a été extrait des tiges et feuilles de Gui d'*Acer Pseudo-Platanus*, des tiges de Gui d'*A. campestre*, *A. saccharinum*, *Fraxinus excelsior*. Or, les *Acer* sont riches en québrachitol et celui-ci passe sans doute dans le Gui. Par contre, l'absence de québrachitol dans le *F. excelsior* fait considérer cet itol comme constituant propre du Gui. Ainsi coexistent dans une même plante le pinitol et le québrachitol qui jusqu'à maintenant avaient été rencontrés dans des groupes botaniques différents. Ce fait exceptionnel est à rapprocher de la présence d'inositol racémique chez le Gui : ce dernier pourrait tirer son origine des dérivés des *d* et *l* inositols.

Le quercitol a été extrait des feuilles de Gui de *Quercus palustris* (rendement 0,70 % sec). Isolé également des rameaux de cet arbre, il appartient au *Quercus* et passe donc dans le Gui. De même, le mannitol des *Fraxinus* a été retrouvé dans les feuilles de Gui de *F. excelsior*, *F. americana*, *F. juglandifolia* (rendements parfois très faibles). Des recherches analogues effectuées pour le sorbitol n'ont pas permis jusqu'à maintenant de montrer son passage sur le Gui des *Cratægus*.

Tanret n'ayant pas précisé sur quel arbre il avait prélevé ses fruits à inositol, il importait de refaire son travail. J'ai isolé cet itol des fruits de Gui de *Populus nigra*, *Carpinus Betulus*, *Quercus palustris*, *Pirus Malus*, *Cratægus oxyacantha*, *Acer saccharinum*, *Tilia vulgaris*: il appartient donc en propre au Gui.

2° *Hétérosides*. — Pour savoir si les hétérosides de l'hôte se retrouvent dans le Gui, j'ai soumis à des traitements identiques les écorces de divers arbres et les tiges et feuilles de leur Gui. Les essais ont été effectués sur les hétérosides suivants : salicoside du *Salix alba*, phlorizoside du *Pirus Malus*, syringoside des *Fraxinus americana* et *juglandifolia* (extraction à l'état cristallisé), fraxoside du *F. excelsior* (recherche par fluorescence dans l'ultraviolet), amygdonitrileglucoside du *Chænomeles japonica* et du *Prunus Padus* (recherche par dosage d'acide cyanhydrique après hydrolyse par l'émulsine), hétérosides du *Populus nigra* (recherche des aglycones). Je n'ai retrouvé aucun de ces hétérosides dans le Gui. Sur des arbres riches en hétérosides (*Fraxinus*) ou pauvres (*Acer*), le Gui reste toujours pauvre en sucre réducteur initial, après invertine et après émulsine. Son chimisme glucidique ne semble pas influencé par celui de son hôte.

La possibilité de passage d'hétérosides a été nettement démontrée pour le syringoside du *F. excelsior* : les tiges de Gui (non les feuilles) ont fourni une petite quantité de syringoside; celui-ci a été obtenu, avec un rendement très faible, à partir des écorces de ce Frêne où il n'avait pas encore été signalé (essais effectués en 1952 et 1953 sur des boules de Gui différentes provenant du même arbre). Il est curieux de constater que le Gui prélevé

sur des *Fraxinus* beaucoup plus riches en syringoside en soit totalement dépourvu. Les suçoirs du parasite ne sont donc pas imperméables aux hétérosides, ce qui renforce l'hypothèse de leur utilisation immédiate dans ses tissus. N'y a-t-il pas là une analogie avec la greffe *Helianthus annuus*-*H. tuberosus* où l'inuline disparaît immédiatement dans les tissus du premier, avec présence temporaire possible au voisinage du bourrelet ? Les itols, aliments de moindre qualité, seraient résorbés plus difficilement par le Gui.

Les éléments nutritifs puisés par l'épibioté ne lui confèrent pas l'aptitude à synthétiser des substances à localisation restreinte de son hypobioté : robinoside du *Robinia*, rutoside du *Sophora*, anthocyanes de l'*Acer Pseudo-Platanus atropurpureum*, tanins des *Chænomeles* et *Cratægus*, essences des *Populus*, juglone du *Juglans*. Le Gui conserve donc son indépendance physiologique, ce qui est de règle chez les symbiotes.

En résumé, le Gui renferme plusieurs itols qui lui appartiennent en propre : pinitol, québrachitol, inositol. Il est très pauvre en hétérosides. En outre, on peut y rencontrer des substances provenant de son arbre nourricier : souvent des itols (quercitol, mannitol), rarement des hétérosides (syringoside).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude des substances insaponifiables des huiles de graines de Crucifères (III)*. Note de M. ÉMILE ANDRÉ et M^{lle} MONIQUE MAILLE, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans de précédentes Notes ⁽¹⁾ nous avons signalé que le dosage des substances insaponifiables pratiqué sur diverses huiles végétales d'après la méthode préconisée par la « Commission Internationale pour l'Étude des Matières Grasses » donne des résultats incomplets. L'éther de pétrole utilisé comme liquide d'épuisement d'une solution hydroalcoolique de savons de potassium n'extraît qu'une partie des substances que l'on veut doser; l'éther ordinaire en extrait davantage mais ne les extrait cependant pas entièrement. En effet, si l'on précipite à l'état de savons de baryum les savons de potassium épuisés (?) en solution hydroalcoolique par agitation avec de l'éther, on constate qu'une partie des insaponifiables, variable suivant les cas (souvent importante), a échappé au dosage. On peut la récupérer en lixiviant par l'acétone les savons barytiques lavés et séchés. Nous avons appelé ces substances : « insaponifiable résistant ».

Poursuivant nos recherches nous avons préparé au laboratoire, à partir de graines de deux variétés de colza : colza Matador d'origine suédoise et colza nain de Hambourg d'origine hollandaise : 1° de l'huile obtenue

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 665; 236, 1953, p. 1695 et 1819.

par pression a une température ne dépassant pas 50° et, 2° de l'huile d'extraction obtenue en lixiviant par l'essence légère de pétrole, le résidu de pression des dites graines. Sur chacune de ces sortes d'huile nous avons pratiqué le dosage des matières insaponifiables en appliquant la méthode internationale à l'éther ordinaire. Cette opération terminée, nous avons précipité les savons de potassium à l'état de savons de baryum que nous avons lixiviés par l'acétone après les avoir lavés et séchés.

Les résultats chiffrés de ces diverses opérations figurent dans le tableau suivant :

Quantités d'huile retirées de 100 g de graines.	Déterminations faites sur les huiles de graines de Colza		
	par pression.	par épuisement (essence) du résidu	Total.
		de pression.	
Colza nain de Hambourg (g).....	32,0	11,0	43
Colza Matador (g).....	32,5	10,0	42,5

Dosage des matières insaponifiables.

Prises d'essai 5 g. Nombre de traitements à l'éther : 3,
suivant la méthode de la Commission Internationale.

Insaponifiables pour 100 g.	Substances obtenues par épuisement à l'éther.	Substances extraites des savons de Ba précipités après épuisement	Total.
		à l'éther.	

Colza nain de Hambourg.

Huile de pression.....	{ 1,17	0,79	1,96
	{ 1,10	0,76	1,86
» d'extraction.....	{ 1,91	0,73	2,64
	{ 1,93	0,76	2,69

Colza Matador.

» de pression.....	{ 0,94	0,72	1,66
	{ 0,90	0,73	1,63
» d'extraction.....	{ 1,60	0,66	2,26
	{ 1,55	0,72	2,27

Les huiles de pression sont limpides, d'une belle couleur jaune d'or, sans mauvais goût et ne possèdent qu'une faible odeur de chou. Au contraire les huiles d'extraction sont colorées en jaune brun, légèrement amères et d'odeur assez forte. On remarquera que ces dernières huiles sont nettement plus riches en insaponifiables que les huiles de pression.

Notre attention a été attirée par la constance des chiffres qui figurent dans la colonne des teneurs en insaponifiables ayant échappé à l'extraction par l'éther, substances qui n'ont ni la consistance ni l'aspect de celles que l'éther enlève à la solution savonneuse. Nous avons pensé qu'une erreur systématique, inhérente à la méthode suivie pouvait expliquer la quasi constance des chiffres obtenus. Pour vérifier cette hypothèse nous avons pratiqué des dosages en partant de prises d'essai plus importantes et nous avons augmenté le nombre des traitements par l'éther. Ces nouveaux dosages ont été faits de préférence sur les huiles d'extraction. La technique suivie sera décrite en détails dans un autre recueil. Chaque opération a porté sur une prise d'essai de 25 g et nous avons pratiqué *huit* traitements consécutifs par l'éther au lieu de *trois*.

Dosage des matières insaponifiables.

Prises d'essai 25 g. Nombre de traitements à l'éther 8.

Insaponifiables pour 100 g.	Substances obtenues par épuiement à l'éther.	Substances extraites des savons de Ba précipités après épuiement à l'éther.	Total.
--------------------------------	--	--	--------

Colza nain de Hambourg.

Huile d'extraction	{ 2,7	0,07	2,77
	{ 2,7	0,14	2,84

Colza Matador.

Huile d'extraction	2,0	0,20	2,20
------------------------------	-----	------	------

Comme on peut en juger par la lecture des données numériques consignées ci-dessus, il est possible, en adoptant le mode opératoire décrit par nous, de surmonter dans une large mesure la résistance de ce que nous avons appelé l'insaponifiable résistant. En outre, la quantité pesée étant cinq fois plus grande, on atténue beaucoup l'erreur relative que l'on peut commettre.

Nous tenons à spécifier, en terminant, que nous n'entendons point généraliser la portée des résultats consignés dans la présente Note. Le nombre des substances trouvées dans les « insaponifiables » est considérable et celles-ci appartiennent à des groupes chimiques très différents. Ce serait, croyons-nous, faire preuve d'une ambition démesurée que de vouloir instituer une méthode d'analyse qui permettrait de doser en bloc, un ensemble d'espèces chimiques aussi nombreuses et aussi disparates.

PÉDOLOGIE. — *Sur la détermination du facteur de rétention pour l'eau des argiles du type kaolin.* Note de MM. **JACQUES HABIB** et **LOUIS HUGUES**, présentée par M. Albert Demolon.

En s'appuyant sur la formule de Kozeny, complétée par l'un d'entre nous, et à la lumière d'une théorie macroscopique élémentaire, on donne une interprétation simple de résultats de mesures effectuées à l'œdo-perméabilimètre décrit précédemment.

Les mesures directes ou semi-directes portent sur la *charge* ou *pression motrice* H , l'épaisseur l de l'éprouvette cylindrique de kaolin, et la *vitesse de filtration* V du liquide, à partir desquelles on détermine la *perméabilité* : $K = V(l/H)$.

Si K était indépendant des variables fondamentales H et l , pour une même valeur de la *porosité géométrique* P , la formule qui régirait l'écoulement interstitiel serait la loi classique de Darcy. En fait, pour les argiles, des mesures précises effectuées à l'œdoperméabilimètre ⁽¹⁾ permettent de déceler des écarts systématiques des points expérimentaux $V(H)$ par rapport à la loi de proportionnalité. Ces écarts dépendent de H et de P de telle sorte que la loi des pressions de Darcy est d'autant mieux vérifiée que les éprouvettes de Kaolin sont plus comprimées.

En vue d'interpréter les écarts signalés, nous avons utilisé la formule de Kozeny ⁽²⁾, complétée par l'un d'entre nous ⁽³⁾, soit : $K = kg[P - a(l - P)]^3 d^2 / \nu(1 - P)^2$ dans laquelle figure le *facteur de rétention* a , représentant le volume de liquide lié à 1 cm³ de la matière granuleuse (volume compact).

Mais la signification physique de a conduit à admettre qu'il dépend de la vitesse, de la nature du liquide (ρ , μ) et des dimensions transversales moyennes des canalicules intergranulaires, représentées à la fois par la porosité et une dimension caractéristique d de la granulométrie, laquelle ne serait autre que le diamètre, pour des particules sphériques égales.

Or, l'homogénéité dimensionnelle d'une formule $a = F(V, \rho, \mu, d, P)$ à cinq variables indépendantes, entraîne une relation de la forme $a = f(x, P)$ entre les trois invariants dimensionnels, a , P et le nombre de Reynolds

$$x = \rho V \left(\frac{d}{\mu} \right) = V \left(\frac{d}{\nu} \right).$$

En vue de déterminer une forme possible, unique, de cette relation, on a

⁽¹⁾ J. HABIB, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1547.

⁽²⁾ L.-J. TISON, *Phénomènes de Filtration* Ceuterick, Louvain 1953.

⁽³⁾ L. HUGUES, *Annales du Génie Rural*, 70, Paris 1949, p. 72 et 119.

admis pour les dérivées premières de la fonction a les expressions simples

$$(1) \quad \frac{\partial a}{\partial x} = -\alpha(P) a, \quad \frac{\partial a}{\partial P} = c(x) a.$$

L'analogie de l'écoulement de filtration avec l'écoulement tubo-laminaire, suggère en effet qu'une diminution dV de la vitesse moyenne, ou un accroissement dP de l'espace poreux unitaire, entraînent une diminution des forces tangentielles d'arrachement, s'exerçant sur les films d'eau absorbée, par diminution des gradients de vitesse périphériques.

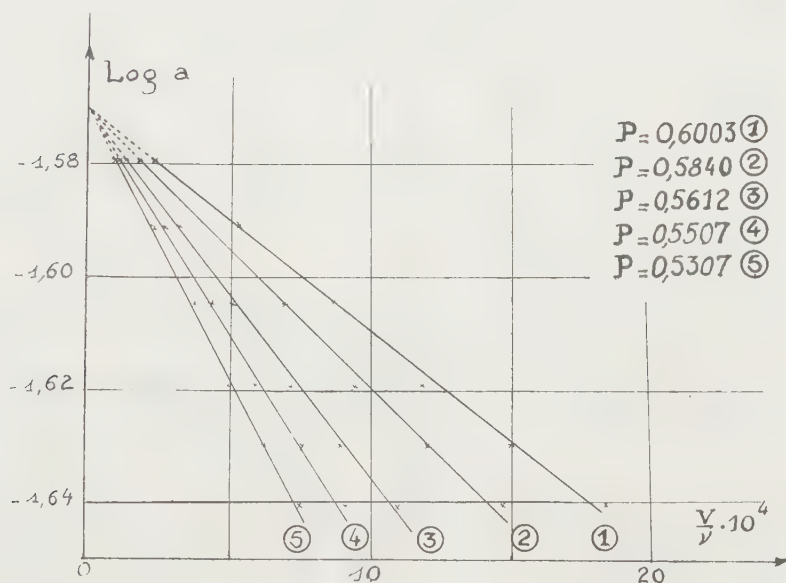
Pour fixer la forme de la fonction $a(x, P)$, on est ramené à l'intégration d'une équation aux différentielles totales. Un calcul classique donne

$$(2) \quad a = \beta(P) \exp(-\alpha x)$$

avec

$$\beta = A \exp(\tau, P), \quad \alpha = -mP + n, \quad c(x) = \tau + mx;$$

τ, m, n et A étant des constantes.



Nos expériences relatives au kaolin de Ploemeur (Morbihan), conduisent aux conclusions suivantes :

1° Confirmant la formule (2), les courbes d'isocompacité $\text{Log } a - x/d$ sont des droites; de plus, elles concourent en un même point de l'axe des ordonnées ($\tau = 0$).

2° Les courbes $\text{Log } a - P$, (pour $x/d = V/v = \text{const.}$) sont sensiblement des droites.

3° La formule (2), qui prend désormais la forme : $a = A \exp(mP - nx)$,

montre que la *capacité maximum de rétention* A est réalisée sous vitesse nulle. Elle est indépendante de la compacité.

4° Sous réserve de vérifications portant sur d et v , la formule montre que A serait indépendant de la granulométrie, de la nature du liquide et de la température; ce serait dès lors une constante spécifique de la matière granuleuse.

5° Il existerait une limite supérieure n/m de la porosité, qui serait également une constante spécifique de la matière granuleuse.

6° Pour le Kaolin étudié et pour l'eau, $A = 0,208$; $n/m = 0,605$.

CHIMIE AGRICOLE. — *Mécanisme de l'action stimulante de l'humus sur la nutrition minérale des végétaux*. Note (*) de MM. **RAYMOND CHAMINADE** et **ROBERT BLANCHET**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans des Notes antérieures ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, nous avons montré que l'humus colloïdal extrait d'un terreau avait une action stimulante sur la nutrition minérale des végétaux et nous avons émis l'hypothèse ⁽¹⁾, ⁽⁴⁾ que cette action était liée à une modification de la perméabilité cellulaire permettant une absorption plus rapide des éléments minéraux par les racines du végétal. La présente Note apporte une confirmation expérimentale directe de cette hypothèse.

Technique. — Des cellules de l'épiderme inférieur de pétales de *Viola Cornuta* var. bleue sont examinées au microscope après plasmolyse dans des solutions minérales renfermant : 2,5 % de NO_3K , 2,5 % de NO_3NH_4 , 0,6 % de SO_4Mg .

Deux séries de préparations sont examinées simultanément. Dans l'une d'elles, on ajoute une suspension d'humate calcique neutre extrait de terreau à la dose de 8 mg/l. L'observation du phénomène de plasmolyse est très facile grâce à la coloration intense des vacuoles par l'anthocyane. La plasmolyse a lieu très rapidement (5 à 10 mn). La déplasmolyse est beaucoup plus lente. Les dimensions de la vacuole évaluées sur une dizaine de cellules sont mesurées en fonction du temps. En plasmolysant les cellules par une solution de saccharose de 300 à 500 g/l, le phénomène de déplasmolyse n'a pas lieu. On peut donc affirmer qu'il est provoqué par la pénétration des solutions minérales à travers la membrane cytoplasmique.

Les courbes ci-après donnent les résultats obtenus :

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1486

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 878.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 119.

⁽⁴⁾ *Ann. Agr.*, 1953, p. 399.

Fig. 1 et 2. — Surface de la plus grande section des vacuoles, en fonction du temps.

..... avec humus, — sans humus.

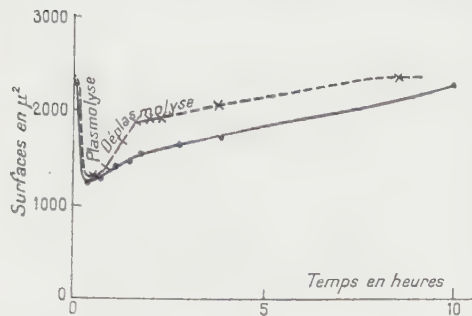


Fig. 1.

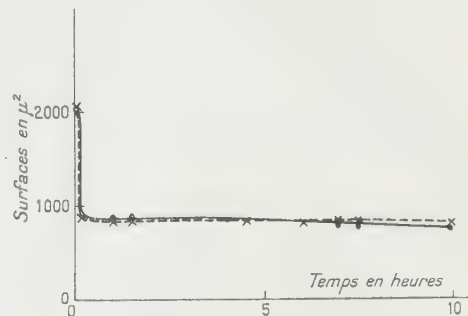


Fig. 2.

Fig. 1. — Plasmolyse par la solution minérale (déplasmolyse).

Fig. 2. — Plasmolyse par une solution de saccharose (pas de déplasmolyse).

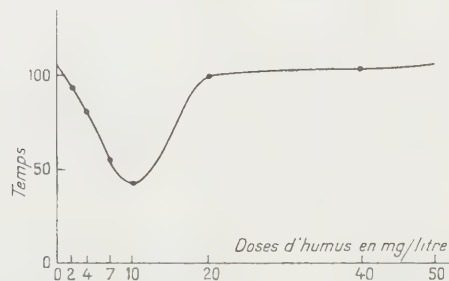


Fig. 3. — Durée de la déplasmolyse en fonction d'additions croissantes d'humus à la solution minérale.

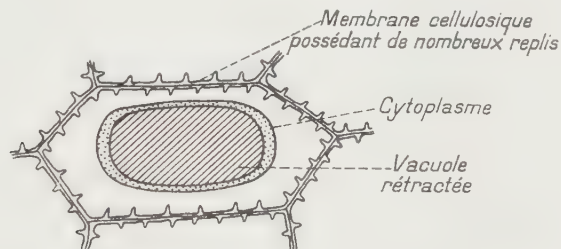


Fig. 4. — Cellule plasmolysée.

Fig. 5 et 6. — Cellules en cours de déplasmolyse, 4 h après le début de la plasmolyse.

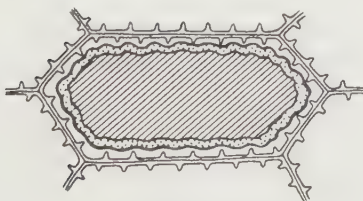


Fig. 5.

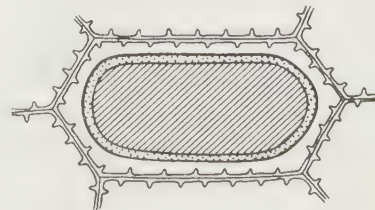


Fig. 6.

Fig. 5. — En présence d'humus. Le cytoplasme et la vacuole commencent à s'engager entre les replis de la membrane.

Fig. 6. — Sans humus. La vacuole reste beaucoup plus contractée.

La dose optimum d'humus est située entre 7 et 10 mg/l. Cette dose correspond à celle qui provoque la modification la plus importante dans la nutrition minérale des végétaux ⁽¹⁾.

Conclusion. — L'humus provoque de façon très nette une augmentation de la vitesse de déplasmolyse. Dans les conditions expérimentales réalisées la déplasmolyse est complète en 8 à 9 h en présence d'humus, alors que dans les solutions minérales sans humus le temps de déplasmolyse dépasse 12 h. Les humus synthétiques obtenus à partir de saccharose et d'hydroquinone, employés dans les mêmes conditions, se sont montrés sans effet sur le phénomène de déplasmolyse. La substance active ne constitue vraisemblablement qu'une fraction très limitée de l'humate calcique. On peut supposer qu'il s'agit d'une substance de caractère hormonal ayant pris naissance par voie microbienne, au cours du phénomène d'humification.

Cette question fera l'objet de publications ultérieures.

CHIMIE AGRICOLE. — *Observations sur la répartition du bore chez le houblon.*

Note de M. **ROBERT MAROCKE**, présentée par M. Albert Demolon.

Il n'existe dans la littérature que peu d'informations concernant l'absorption, la répartition et le rôle du bore chez le houblon. Quelques essais d'application de borate de sodium (6 g par pied) effectués en Belgique, il y a quelques années semblent se traduire par une augmentation de la richesse en lupuline, comparativement aux essais sans fumure boracique ⁽¹⁾. D'autres recherches effectuées en Nouvelle-Zélande ⁽²⁾, ont montré des différences nettes des teneurs en Bore en rapport avec la nature du sol et des cas de carence manifeste.

Au cours de l'année 1953, nous avons eu l'occasion d'étudier l'alimentation en bore du houblon et plus précisément la répartition de cet élément à divers stades physiologiques dans différents organes végétatifs. Les houblonnières choisies sont situées en Alsace où elles couvrent une surface assez importante (970 ha environ) sur un substratum assez varié tel que lœss-lehm, alluvions siliceuses, alluvions calcaires, etc.

Les prélèvements ont porté sur des feuilles en diverses positions sur le végétal (10^e feuille du bas et 3^e feuille du sommet), sur des cônes et des portions de tige correspondant à l'emplacement des organes foliaires cités plus haut; trois récoltes de matériel furent effectuées, chacune correspondant à un stade végétatif déterminé : au mois de mai deux à trois semaines après « ébroussage » (hauteur effective de la plante à ce moment 2

⁽¹⁾ P. ELSOCHT et F. HOED, *Annales Agron.*, 1939, p. 607-625.

⁽²⁾ H. O. ASKEW et R. J. MONK, *Nature*, 167, 1951, p. 1074.

à 3 m), au mois de juillet lors de l'apparition des fleurs, enfin en début de septembre à la maturité des cônes. Le tableau ci-après donne les teneurs trouvées à l'analyse⁽³⁾ et exprimées en p. p. m. de B. dans la matière sèche.

Formation géologique et origine	Date du prélèvement	Feuilles.		Tiges.		Cônes.	
		bas.	haut.	bas.	haut.	bas.	haut.
1. Alluvions modernes calcaires (La Wantzenau).....	22 mai	—	—	—	—	—	—
	7 juil.	54,2	14,5	—	—	—	—
	2 sept.	89,8	60,3	—	13,2	20,8	18,7
2. Alluvions anciennes siliceuses (Ober- hoffen).....	22 mai	8,5	13,4	—	—	—	—
	7 juil.	13,0	—	—	—	—	—
	2 sept.	54,5	—	10,5	—	16,3	—
3. Löss-lehm (Ober- betschdorf).....	22 mai	—	—	—	—	—	—
	7 juil.	33,1	11,3	—	—	—	—
	2 sept.	36,4	36,0	—	15,8	14,6	16,5
4. Löss-lehm (Mittel- house).....	22 mai	—	—	—	—	—	—
	7 juil.	39,7	—	—	—	—	—
	2 sept.	69,3	56,1	11,2	14,5	26,1	21,4
5. Löss-lehm (Pfettis- heim).....	22 mai	11,1	13,5	—	—	—	—
	7 juil.	33,7	13,0	—	—	—	—
	2 sept.	40,0	48,6	—	15,1	18,0	18,6

Des résultats obtenus il apparaît que le houblon est une plante pouvant contenir des taux assez élevés de bore, mais cependant variables selon la richesse et la nature du sol. En début de végétation, les feuilles du haut qui constituent les parties en pleine activité de croissance, présentent les teneurs les plus fortes (11 à 14 p. p. m. B.) par rapport aux feuilles du bas (8 à 11 p. p. m. B.); cet état de chose subit un changement au cours du développement, le système foliaire de la partie inférieure commençant à accumuler du bore sans doute inactif en grande partie (cas offrant une similitude avec celui du calcium), phénomène qui va en s'accroissant jusqu'à la maturité (36 à 84 p. p. m. B.). Cette accumulation s'observe également en fin de végétation pour les feuilles du sommet (36 à 60 p. p. m. B.), l'activité physiologique se concentrant, à cette époque, plus spécialement sur les cônes.

Les cônes révèlent entre eux des teneurs quasi analogues, quelle que soit leur position sur le végétal, de légères variations jouant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre (16 à 22 p.p.m.B. pour le haut, 14 à 26 p.p.m.B. pour le bas). En ce qui concerne les tiges, celles situées à l'extrémité présentent les taux les plus élevés (13 à 16 p. p. m. B.) par rapport à celles

(3) La méthode de dosage utilisée fut celle de K. C. BERGER et E. BRUGG, *Ind. and Engin Chem Analyt.* Ed. 11, 1939, p. 540-545, modifiée par G. MARTIN et M. MAËS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, n° 12, 1952, p. 1178-1182.

du bas (10 à 12 p. p. m. B.), ceci malgré une lignification poussée qui pourrait laisser supposer un dépôt de bore inactif dans les tissus en question.

Il est d'autre part intéressant de calculer l'exportation en bore par le houblon; si l'on table sur une moyenne de 4 000 plants à l'hectare et si l'on admet 1,88 kg de matière sèche (0,16 kg pour les cônes, 0,78 kg pour les feuilles et 0,94 kg pour les tiges) par plant, on trouve des valeurs de l'ordre de 180 à 300 g en oligo-élément pur par hectare ce qui correspond à des chiffres de 6,2 à 10,4 kg exprimés sous forme de borate de soude; ces quantités sont notablement inférieures à celles utilisées en pratique, soit 24 kg à l'hectare.

ANATOMIE MICROSCOPIQUE. — *Structure des lamelles cuticulaires chez les Crustacés*. Note de M. **PIERRE DRACH**, présentée par M. Louis Fage.

A la conception classique d'une superposition de réseaux fibreux indépendants les recherches en contraste de phase et en microscopie électronique permettent de substituer celle d'un réseau continu tridimensionnel où les plans successifs de fibres horizontales sont réunis par des systèmes de fibres obliques à trajet arqué.

Les couches superficielles épicuticulaires étant mises à part, la partie principale de la cuticule arthropodienne (*procuticule* de Glenn Richards) est formée d'une superposition de lamelles chitinoprotidiques, traversées par un système de canalicules perpendiculaires aux lamelles (« *pore canals* » des auteurs anglo-saxons). Ce dispositif structural est valable aussi bien pour les formations *préexuviales* que pour les formations *postexuviales*. Le premier caractère (lamellation) est toutefois plus général que le second, certaines surfaces cuticulaires étant dépourvues de canalicules verticaux.

Dans les cuticules d'Insectes les recherches récentes de microscopie électronique n'ont rien révélé d'autre que la structure lamellaire et le système des canalicules verticaux [G. Richards, 1951 ⁽¹⁾]. Chez les Crustacés décapodes dont les lamelles cuticulaires sont beaucoup plus épaisses (de 5 à 15 μ pour les lamelles géantes de la couche principale calcifiée), la microscopie optique a depuis longtemps permis de reconnaître des systèmes fibrillaires chitineux : Biedermann (1905), Hass (1916), W. J. Schmidt (1924). D'après ces auteurs la structure lamellaire résulte de la superposition de réseaux de fibres parallèles, dont la direction change d'un réseau à l'autre; les réseaux seraient superposés mais indépendants, empâtés dans une « substance fondamentale » commune. Cette conception adoptée comme classique par A. Frey-Wyssling (1953) ⁽²⁾ est très éloignée

⁽¹⁾ *The integument of Arthropods*, Un. of Minnesota press, 1951, p. 173-183.

⁽²⁾ *Submicroscopic morphology of protoplasm*, Elsevier publish. Cy. 1953, p. 302-304.

de la structure réelle. Celle-ci, très sommairement esquissée d'après des examens en microscopie optique (Drach, 1939) ⁽³⁾ est maintenant connue avec précision par des observations en contraste de phase et en microscopie électronique (coupes et clichés très obligeamment effectués par W. Bernhard de l'Institut Gustave Roussy; microscope électronique Trub-Tauber : 50 kV; G = 5 000).

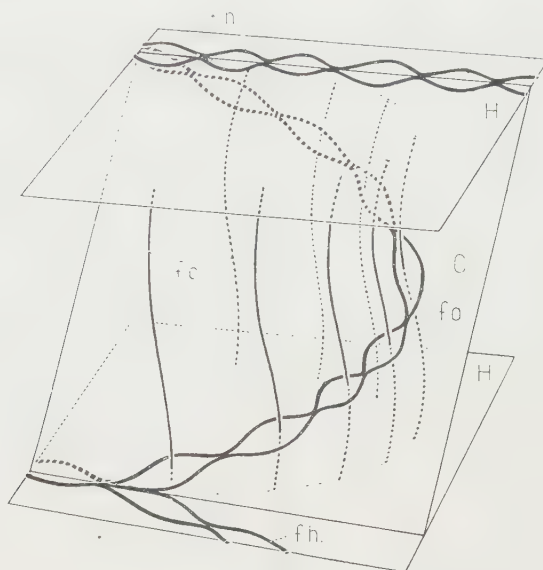


Schéma indiquant la disposition des fibres de chitine dans une lamelle cuticulaire de *Homarus vulgaris* (valable pour l'ensemble des surfaces cuticulaires calcifiées). Pour la clarté du dessin il n'a été représenté qu'un couple de fibres dans chaque plan. H, plans horizontaux limitant une lamelle; O, plan oblique (40°-60°) contenant les fibres de jonction; f. h., fibres horizontales communes à 2 lamelles adjacentes; f. o., fibres obliques de jonction traversant l'épaisseur d'une lamelle; f. c., fibres des canalicules verticaux (trajectoire hélicoïdale à axe vertical).

L'ensemble des fibres, à réaction chitosane positive, comporte deux systèmes. Le premier forme un réseau continu et tridimensionnel dont les mailles sont traversées par les fibres du second système (f. c.). Ce dernier est constitué de fibres parallèles, indépendantes, occupant la partie centrale des canalicules verticaux (ceux-ci ont en réalité une trajectoire hélicoïdale allongée à axe vertical). Dans chaque système les fibres sont formées de faisceaux de fibrilles, nettement séparées au microscope électronique.

Le réseau tridimensionnel présente à la limite des lamelles contiguës (plans H) un grillage de fibres ondulées et anastomosées (f. h.) : c'est le dispositif observé par les auteurs anciens, en particulier par Hass (1916) ⁽⁴⁾.

⁽³⁾ *Ann. Inst. Oceanogr.*, 19, fasc. 3, 1939, p. 281-282.

⁽⁴⁾ *Arch. Anat. u. Physiol; Phys. Abt.*, 1916, p. 295-338.

Mais les fibres horizontales (f. h.) de deux grillages successifs, au lieu d'être indépendantes, sont réunies par des fibres à trajectoire courbe (f. o.) qui se raccordent tangentiellement aux premières (f. h.). Ces fibres arquées traversent donc l'épaisseur d'une lamelle et se situent dans des plans obliques (40 à 60°) par rapport à celle-ci (plan O).

Dans une région donnée la courbure des fibres arquées a la même orientation dans la série des lamelles superposées; il en résulte un aspect très caractéristique des coupes obliques situées dans le plan de ces fibres : celui d'une succession de figures de rebroussement à la limite des lamelles voisines. Cette disposition rend compte de l'alternance de zones claires et sombres, observée à faible et moyen grossissements sur coupes verticales (perpendiculaires aux lamelles) : les zones sombres correspondent à la limite de deux lamelles voisines, où se trouvent une plus grande densité de fibres (fibres horizontales f. h. et portions des fibres obliques f. o. s'y raccordant tangentiellement).

Ce schéma est valable pour toutes les couches calcifiées de la cuticule des Décapodes Reptantia, aussi bien pour les strates formées avant qu'après la mue (couche pigmentaire et couche principale). Par contre, il n'est pas établi pour les membranes articulaires ni pour la couche membraneuse qui double intérieurement les cuticules minéralisées. Il n'est pas encore possible d'avoir une idée de son degré de généralité chez les Arthropodes; il est toutefois certain qu'il se retrouve dans des groupes autres que les Crustacés (Diplopodes, larves de divers Insectes).

PHYSIOLOGIE. — *Variations du poids et des composés lipidiques du foie du Lapin au cours de la vie.* Note de M. **JOSEF HRACHOVEC**, présentée par M. André Mayer.

Nous montrons l'allure différente de l'évolution du poids relatif du foie, de la teneur en lipides et de la teneur en phosphore lipidique de cet organe au cours du développement du Lapin depuis le stade embryonnaire jusqu'à l'âge adulte.

On a observé des augmentations de la teneur du foie en lipides dans de nombreuses conditions, mais il faut remarquer qu'elles sont en fait relativement faibles dans les conditions physiologiques et ne deviennent considérables que dans des états toxiques ou pathologiques. Ayant constaté chez un jeune lapin de 39 jours pesant 1 kg une teneur en lipides hépatiques de 11,9 g pour 100 g frais et sachant que chez l'adulte cette teneur est voisine de 5 à 6 g %, nous avons cru intéressant de regarder si chez des lapins encore plus jeunes on ne trouverait pas des teneurs en lipides hépatiques encore plus élevées, ce qui fournirait un exemple de « stéatose » du foie dans le cadre de la physiologie normale. Nous rapportons ici les

premières données de cette étude faite sur les foies de lapins ⁽¹⁾ depuis le 21^e jour de gestation jusqu'à l'âge adulte.

Les lipides ont été extraits suivant la méthode de Kumagawa. Pour connaître leur nature nous avons dosé par molybdo-manganimétrie le phosphore lipidique et pondéralement les acides gras, l'insaponifiable, le phosphore lipidique et pondéralement les acides gras, l'insaponifiable, le cholestérol libre et le cholestérol total. Dans trois cas, à la naissance, le 21^e et le 100^e jour nous avons déterminé l'indice d'iode et l'indice de neutralisation des acides gras afin de savoir s'ils présentaient une variation significative au cours du développement. L'indice d'iode a des valeurs de 104, 95 et 110, ce qui correspond en moyenne à un peu plus d'une double liaison par molécule d'acides gras; ces valeurs s'obtiennent très souvent sur les lipides hépatiques et montrent qu'il n'y a aucune différence fondamentale dans le degré de désaturation moyen des acides gras. L'indice de neutralisation permet de calculer le poids moléculaire moyen des acides gras : il est de 268 à la naissance, 272 le 21^e jour et 282 le 100^e jour; Il n'y a pas de changement appréciable et cela confirme qu'il permet d'exprimer nos résultats analytiques en millimolécules pour estimer la répartition des acides gras entre les phospholipides ⁽²⁾, les esters de cholestérol et les glycérides.

Age du Lapin	Gestation.		Nais- sance.	8 ^e j.	21 ^e j.	39 ^e j.	100 ^e j.	620 ^e j.
	21 ^e j.	24 ^e j.						
Poids (g).....	5,40	15,2	57,5	77,2	355	990	1 950	3 980
Poids du foie (g).....	0,47	1,46	3,50	3,66	13,2	32,5	55,9	84,4
$\frac{\text{Foie}}{\text{Corps}}$ (%).....	8,70	9,60	6,10	4,74	3,72	3,28	2,87	2,12
Graisses totales en g pour 100 g de foie frais.....	6,65	8,24	12,7	17,7	13,2	11,9	5,80	6,77
Acides gras en g pour 100 g frais.....	4,94	6,15	10,4	14,9	12,1	8,9	2,97	3,59
Phosphore lipidique en mg pour 100 g frais.....	61	65	74	96	107	129	158	153
Cholestérol estérifié en mg pour 100 g frais.....	25	34	49	95	324	231	46	23
Cholestérol libre en mg pour 100 g frais.....	198	215	254	235	253	282	275	251
Insaponifiable X en mg pour 100 g frais.....	139	181	204	235	239	196	89	71
Acide gras glycérides $\times 100$. Acides gras totaux	81	84	89	90	85	76	17	34

(1) Toutes nos expériences ont été faites sur des lapins de race Zoo élevés depuis plusieurs années dans notre laboratoire,

(2) Nous avons compté 1,7 mol d'acides gras pour 1 mol de phosphore lipidique.

On voit dans notre tableau que le pourcentage du foie dans le poids du corps chez les très jeunes lapins et surtout chez les embryons est beaucoup plus élevé que chez les lapins adultes. Il semble bien que la valeur maximale de ce pourcentage (9,5 à 10) soit atteinte au cours de la vie embryonnaire, probablement vers le 24^e jour de la gestation. Ce pourcentage a déjà nettement diminué au moment de la naissance et sa chute continue jusqu'à l'âge adulte où, dans les conditions physiologiques normales, il oscille autour de 2,2 à 2,5 %. Cette évolution pourrait bien être due à l'accroissement plus rapide de la musculature que du foie à partir des derniers stades de la vie embryonnaire. A cette évolution générale s'ajoutent naturellement des variations secondaires dues principalement à l'état alimentaire.

La teneur en lipides du foie augmente au cours de la vie embryonnaire, continue à s'élever encore après la naissance ⁽³⁾, passe par un maximum de l'ordre de 18 % à l'âge de une à deux semaines, se maintient encore très élevée pendant la période d'allaitement ⁽⁴⁾ et diminue ensuite jusqu'à la valeur moyenne de 5 à 7 % à l'âge adulte. Ces très fortes teneurs en lipides sont dues à des glycérides, comme le montre la dernière ligne de notre tableau exprimant la proportion des acides gras contenus dans les glycérides. L'évolution de la teneur en glycérides du foie correspond sensiblement à l'évolution de la vitesse d'accroissement de l'organisme et on pourrait peut-être la mettre en rapport avec la variation des besoins en métabolites de l'organisme en croissance.

Nous avons été très frappé des faibles valeurs du phosphore lipidique du foie chez les embryons et dans les premiers stades de la vie. Ce constituant augmente constamment : partant de 61 mg pour 100 g chez l'embryon de 21 jours il atteint environ 155 mg pour 100 g chez l'adulte. Les esters de cholestérol varient beaucoup (23 à 324 mg pour 100 g) mais contribuent peu aux variations des lipides du foie. Le cholestérol libre du foie (200 à 280 mg pour 100 g) ne présente aucune particularité au cours du développement, et il en est de même de l'insaponifiable X qui ne dépasse jamais 250 mg pour 100 g de foie frais.

En résumé, nous constatons que c'est au cours de la vie embryonnaire que le poids relatif du foie est le plus élevé; cet organe est déjà alors très riche en lipides (presque exclusivement des glycérides) et pourtant la teneur maximale ne sera atteinte qu'une à deux semaines après la naissance. Au contraire le phosphore lipidique est très bas pendant la vie embryonnaire,

⁽³⁾ Cette augmentation relative n'est pas due à la diminution de la teneur en eau du foie, puisque les lipides rapportés à l'azote protéique augmentent de la même façon.

⁽⁴⁾ Ce résultat est en complet accord avec les observations rapportées déjà par JAMES LOCHHEAD, p. 460 in *The Physiology of reproduction*, F. H. Marshall, Longmans, Green, London, 1922.

il augmente lentement pour n'atteindre sa valeur maximale que peu de temps avant l'âge adulte.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les variations de différentes formes de glucides hépatiques chez le Lapin.* Note de M. RENÉ AGID, présentée par M. André Mayer.

Au cours de l'étude des tissus du Lapin soumis à diverses actions physiologiques (jeûne, saignées, administration de cholestérol, d'insuline, et combinaisons de ces actions), nous avons été amené à étudier les variations des glucides d'une cinquantaine de foies de lapins adultes. En général le sucre le plus abondant est le glycogène, dont le taux varie d'ailleurs dans de très larges limites. La valeur moyenne est de 3 à 4 g % frais, mais chez le Lapin soumis à des jeûnes allant de 1 à 10 jours, le glycogène tombe rapidement à des valeurs presque nulles. Au contraire, l'insuline à doses faibles ou modérées (1 à 3 unités/kg), détermine constamment au bout de quelques heures une très forte augmentation du glycogène hépatique dont la concentration peut alors atteindre 13 %. On sait que l'effet de l'insuline sur le glycogène du foie des animaux normaux reste très controversé, un grand nombre d'auteurs ayant observé une diminution de son taux, tandis que d'autres trouvent une augmentation : Frank et Nothmann ⁽¹⁾; Goldblatt ⁽²⁾; Loubatières ⁽³⁾.

Cet effet de l'insuline s'accompagne d'une augmentation très notable de la masse du foie qui peut doubler. Dans le cas d'une injection unique d'insuline, cette augmentation est due à peu de chose près à l'accumulation de glycogène qui, d'après nos résultats, se fixe dans le foie avec environ 70 % d'eau. Si les injections d'insuline sont répétées, à l'accumulation de glycogène s'ajoute celle, très importante des protéines et même, dans une moindre mesure, des lipides. Quoiqu'il en soit, cette remarquable augmentation de la masse du foie a pour effet d'atténuer le changement des concentrations du glycogène hépatique. Dans certains cas le foie d'un lapin de 3 kg pouvait accumuler après une administration d'insuline près de 20 g de glycogène.

Si le lapin est au jeûne depuis 24 h, l'effet de l'insuline est bien moindre, mais persiste même si l'animal fait des convulsions.

A côté du glycogène, le foie contient du glucose libre qui a été relativement peu étudié, la tendance étant de croire que sa concentration est

(1) E. FRANK, M. NOTHMANN et E. HARTMANN, *Arch. f. exptl. Path. u. Pharmac.*, 127, 1928, p. 35.

(2) *Bioch. J.*, 23, 1929, p. 244 et 24, 1930, p. 779.

(3) *Thèse*, Montpellier, 1938.

celle du glucose sanguin. Mais il n'en est rien. Dès 1871, Dalton avait signalé des valeurs comprises entre 80 et 450 mg pour 100 g frais; Power et Clawson ⁽¹⁾ trouvent chez le Lapin 100 à 125 mg %; Goldblatt ⁽²⁾ trouve 380 à 870 mg % chez le Lapin également, et Dann et Chambers ⁽³⁾, chez le Chien jeûneur 250 mg %. Nous avons pour notre part extrait le glucose par l'alcool à 50 % sur des foies prélevés rapidement et broyés dans un Waring-Blender glacé, et nous avons déterminé après défécation sa valeur par la méthode de Schaffer-Somogyi. Nous trouvons des valeurs très élevées, pouvant dépasser 1,5 %, mais oscillant en général autour de 1 %. Ce glucose hépatique ne nous a pas paru présenter de variations systématiques au cours des divers états que nous avons étudiés. C'est ainsi, par exemple, que dans un cas où la glycémie, chez un Lapin jeûneur soumis à l'insuline était à 45 mg %, la valeur du glucose libre du foie était très élevée, à 1,4 %, cependant que le glycogène gardait une valeur de 2,2 %, plus forte que chez aucun jeûneur que nous ayons observé. Au cours du jeûne, ce glucose hépatique persiste inchangé. Rapproché du maintien de la glycémie, c'est un nouvel exemple de la néoformation constante au cours du jeûne de glucides à partir, soit des protéines, soit plus probablement des lipides. Notons également que la concentration de ce glucose est à peu près dix fois celle du sang, et aussi que le stock total de glucose libre du foie représente sensiblement cinq à six fois celui de la totalité du sang de l'animal. La variabilité et la très forte concentration de ce glucose parlent contre l'idée d'un équilibre de diffusion simple entre le foie et le sang.

Enfin nous avons mis en évidence une autre forme de réducteur dans le foie. En effet, ayant déterminé le réducteur total après hydrolyse du tissu hépatique et défécation, nous avons toujours trouvé des valeurs supérieures à la somme glycogène + glucose libre. Dans ces conditions il convenait de rechercher le réducteur manquant dans la fraction contenant les lipides totaux. Nous sommes donc parti des lipides totaux du foie (repris par le benzène anhydre) et les avons soumis à une hydrolyse prolongée par l'acide sulfurique normal. Après défécation nous avons mis en évidence un réducteur assez abondant, puisque son taux oscille entre 100 et 300 mg pour 100 g de foie frais. S'agit-il d'un sucre qui accompagnerait seulement les lipides du foie ou au contraire qui appartiendrait à la fraction lipidique précipitable par l'acétone, puisqu'on le trouve aussi dans cette fraction isolée ? Nous nous appliquons actuellement à déterminer la nature de ce sucre réducteur.

En résumé, les glucides du foie du Lapin sont constitués par une fraction

(1) *J. Biol. Chem.*, 78, 1928, p. 51.

(2) *J. Biol. Chem.*, 95, 1932, p. 413.

très variable et souvent prépondérante de glycogène, par une fraction assez fixe de glucose libre, et également par une fraction d'un sucre qui semble combiné aux constituants lipidiques du tissu.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude de quelques diagrammes électrophorétiques de plasmas de Poissons.* Note de M^{me} ANDRÉE DRILHON, présentée par M. Paul Portier.

La microélectrophorèse sur papier ne nécessitant que des quantités infimes de plasma permet l'obtention de diagrammes montrant les modifications possibles de structure des protéines sériques chez les poissons au cours du développement, de la maturation génitale ou de l'adaptation à des milieux variés. Ainsi avons-nous établi la très grande importance des différentes fractions de leurs globulines (γ et β)

Plusieurs auteurs ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ avaient, avec la technique de Tiselius, établi la courbe électrophorétique d'un certain nombre de sangs de poissons. Les résultats acquis ne concordent pas entre eux : les auteurs n'ayant pas opéré avec un même tampon, au même pH, et n'ayant pas précisé un certain nombre de données concernant les animaux, sont parvenus à des résultats en contradiction avec les rapports classiques établis chimiquement.

Nous avons utilisé la technique de Grassmann et Hannig ⁽³⁾ en employant le véronal sodique à pH 8,6 avec un courant de 25 mA sous 110 V. Ces expériences étaient faites dans une pièce isotherme et duraient 18 h. Les différentes fractions de protéines colorées au noir d'amide (Amidoschwarz) sont évaluées par leur densité optique au photomètre. La courbe électrophorétique établie millimètre par millimètre peut être décomposée selon la technique de Wiedemann par projection des courbes de Gauss. L'évaluation des surfaces au planimètre donne une répartition quantitative des différentes fractions protéiques assez satisfaisante (compte tenu de l'index de coloration on peut avoir une précision de 5 à 10 %).

L'établissement et l'interprétation des diagrammes de sérum ou de plasma d'animaux inférieurs dans l'ordre phylogénétique est chose malaisée : le fait a déjà été constaté par de précédents auteurs. Chez les poissons ces diagrammes se caractérisent d'une part par leur faible mobilité dans le champ électrique, d'autre part par l'énorme quantité de globulines (γ et β) qui se séparent mal en sous-fractions. Ces inconvénients sont dus aux lipoprotides ou cénapses de Machebœuf, très abondants chez ces animaux et particulièrement chez l'Anguille. Il faut alors procéder sur le plasma, après une dialyse contre le tampon véronal à 4°, à des délipidations.

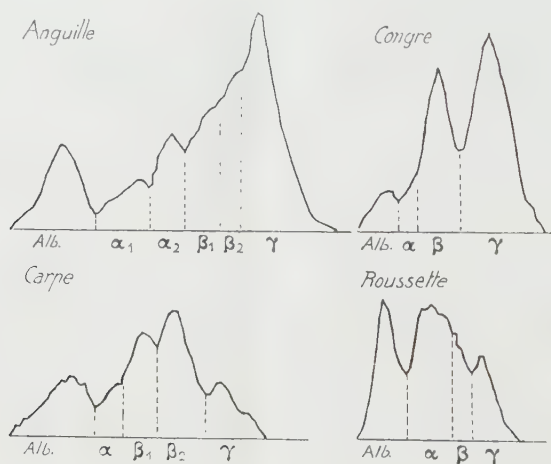
(1) H. DEUTSCH et H. B. GOOLOE, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 1 à 20.

(2) H. DEUTSCH et W. H. MC SHAN, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 219.

(3) W. GRASSMANN et K. HANNING, *Deutsche Med. Woch.*, 11, 1951, p. 333.

Les méthodes classiques utilisées chez les mammifères ne conviennent pas aux poissons : on obtient alors un bouleversement du protéinogramme. C'est d'ailleurs une question qui mérite d'être approfondie. Afin que les tracés soient comparables entre eux et demeurent l'expression de l'état exact des protéines sériques à l'état physiologique, nous ne donnons ici que des diagrammes obtenus sans aucune préparation chimique.

La concentration en protéines totales de la prise d'essai a été calculée de manière à correspondre à un taux voisin de la concentration humaine ($60 \text{ g}^0/_{100}$ à $80 \text{ g}^0/_{100}$) ; $1/100^{\circ}$ de centimètre cube suffit pour les Téléostéens apodes ; il faut $0,03 \text{ cm}^3$ pour un Sélacien. La protéinémie des poissons est dans l'ensemble beaucoup plus faible que celle des mammifères. Nous employons ici pour définir les fractions séparées la terminologie classique attribuée aux protéines des mammifères. Mais la différence de mobilité d'une part, la complexité et le plus grand nombre de fractions obtenues dans certains cas obligeront peut-être à modifier dans une étude ultérieure, ces appellations.



De ces graphiques se dégagent un certain nombre de remarques :

Chez l'Anguille femelle argentée (dite d'avalaison) avec un rapport gonosomatique de 2 à 2,50 nous avons toujours obtenu une répartition caractéristique : la bande colorée donne l'impression d'une image de plasma humain inversé ; ce sont en effet les γ -globulines qui occupent la bande la plus importante et les albumines la plus faible. La mobilité des protéines dans le champ électrique est sensiblement la même que celle du témoin humain.

Quantitativement les diverses fractions chez l'Anguille se répartissent comme suit :

	Anguille (%).	Homme (%).		Anguille (%).	Homme (%).
γ globulines.....	56	14	$\alpha_1 \alpha_2$ non séparés.	9,6	5,5-7,5
β globulines.....	18,9	12,5	Albumine.....	20,5	61,5

Le Congre, Téléostéen apode marin, a une mobilité plus faible que l'Anguille; les fractions α et β ne se séparent pas, la fraction γ -globuline et albumine ont sensiblement la même valeur que chez l'Anguille. Pour la Roussette (Sélacien) la courbe électrophorétique est parfaitement en accord avec le rapport sérine-globuline établi antérieurement, le seul supérieur à 1 (1,25 dans le cas présent). La bande des albumines est nettement supérieure à celle des globulines. Le plasma de Roussette présente une mobilité extrêmement faible : on atteint au maximum 6 cm de déplacement en augmentant le passage du courant à 22 h; les bandes demeurent serrées les unes contre les autres.

Les diagrammes de Truite et de Carpe sont beaucoup plus aisément lisibles; d'une bonne mobilité les fractions sont convenablement séparées. Les Carpes femelles voisines de la maturité génitale nous ont donné les résultats suivants :

Globulines....	25 %	13 %	Albumine.....	16 %	46 %
----------------	------	------	---------------	------	------

Il convient de remarquer qu'il peut y avoir des différences sensibles chez la Carpe selon le sexe, le jeûne et l'époque de l'année.

Conclusions. — L'examen de ces quelques figures électrophorétiques de plasmas de poisson montre d'une manière absolue leur faible teneur en albumine et l'importance très grande de différentes fractions de globulines. La globuline γ avec toujours une mobilité plus grande que les γ globulines humaines est spécialement abondante chez l'Anguille; les globulines α et β se répartissent très différemment selon les espèces.

CYTOLOGIE. — *Formules chromosomiques nouvelles chez les Lycænidae* (Lépid. Rhopal.). Note de M. HUBERT DE LESSE, présentée par M. Louis Fage.

J'ai défini précédemment ⁽¹⁾ les formules des *Lysandra hispana* H. S. (s. str.) ⁽²⁾ du Var et de l'Ardèche ($n = 84 - 85$) et des *L. coridon* Poda de l'Ariège et de la Lozère ($n = 88$), espèces aux genitalia semblables et

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 1692.

⁽²⁾ On remarquera que, dans ma première Note (*loc. cit.*), j'ai employé le nom de *Lysandra albicans* H. S. pour désigner cette forme. En effet, la séparation spécifique entre *L. albicans* H. S. et *L. hispana* H. S. — qui sera précisément démontrée dans la présente Note — n'étant pas encore établie. Or, le nom d'*albicans* H. S. a priorité sur celui d'*hispana* H. S.

d'aspect extérieur très voisin. Il devenait alors intéressant de rechercher la formule des *L. albicans* H. S. d'Espagne souvent rattachés à *L. hispana*, bien que ce dernier soit bivoltine et *albicans* monovoltine. La découverte de la formule $n = 88$ chez les *coridon* de France (alors que Z. Lorkovic⁽³⁾ a indiqué $n = 90$ pour ceux de Yougoslavie) m'a incité, d'autre part, à en chercher la confirmation dans d'autres localités françaises. Je donne enfin ci-dessous les formules de *Lysandra escheri* Hb., *Plebeius glandon* de Pr. (= *orbitulus* auct.) et *Maculinea nausithous* Berg. (= *arcas* Rott.), qui n'étaient pas connues.

Espèces (♂).	Localité.	Spermatocyte		Nombre d'individus.
		I.	II.	
<i>Lysandra albicans</i> H. S. . . . {	Orihuela (Teruel) {	$n = 82$		1
	1 600 m environ }			
" " " " . . . {	Noguera (Teruel) {	"		4
	1 400 m environ }			
" " " " . . . {	Cuenca, vallée du Jucar, {	"		6
	800 m environ }			
" " " " . . . {	Ciudad Encantados (Cuenca) {	"		7
	1 400 m environ }			
" " " " . . . {	Dehesas-Viejas, {	"	$n = 82$	10
	Sierra de Lucena (Grenade) }			
<i>Lysandra coridon</i> Poda. . . {	Val d'Isère (Savoie) {	$n = 88$	-	5
	1 800 m }			
" " " " . . . {	Saint-Germain {	"		7
	(Seine et Oise) }			
<i>Lysandra escheri</i> Hb. {	Noguera (Teruel) {	$n = 23$		3
	1 400 m environ }			
<i>Plebeius glandon</i> de Pr. . . {	Val d'Isère (Savoie) {	$n = 24$		2
	2 100 m environ }			
<i>Maculinea nausithous</i> Brg.	Nantua (Ain)	"		2

Observations. — 1° La formule $n = 82$ des *L. albicans* d'Espagne paraît très constante, puisqu'elle a été définie sur 28 individus provenant de cinq localités d'altitude et de climat variés, celle de Grenade, très chaude, située à plus de 300 km de la plus proche (Cuenca). Cette formule semble donc bien avoir la valeur d'un caractère spécifique. Elle permet ainsi de séparer *albicans* d'*hispana*, dont j'ai défini la formule ($n = 84 - 85$) sur un total de 16 individus de localités également éloignées (Var et Ardèche). Ajoutons que d'autres formes de *Lysandra* du même groupe, dont la valeur et la position systématique sont encore mal définies, se trouvent avec *albicans*, au moins dans les Montes Universales (Teruel et

(3) *Chromosoma*, II, 2, 1941, p. 155-191.

Cuenca). Chez l'une de ces formes, très voisine extérieurement des *hispana* français par la teinte bleue du dessus des ailes, j'ai trouvé, pour trois individus, un nombre de $n = 84 - 85$ environ (Spermatocyte I). De même, j'ai pu compter chez un individu de la forme nommée *caelestissima* Vty $n = 84 - 85$ environ (Spermatocyte II). Si ces indications fragmentaires et encore imprécises ne permettent pas d'attribuer une position et une valeur définitive à ces deux dernières formes, elles viennent pourtant à l'appui de la séparation de *L. albicans*, puisque leur formule en diffère.

2° Le nombre $n = 88$ trouvé chez les *L. coridon* de Savoie et de Seine-et-Oise est intéressant à deux points de vue. D'une part, il correspond à la formule déjà définie dans l'Ariège et le Lozère (*loc. cit.*), confirmant ainsi le nombre, peut-être particulier, du *coridon* en France. D'autre part, il montre que les *coridon* d'altitude privés sans doute de leur plante nourricière habituelle (*Hippocrepis comosa* L.) ne s'en trouvent pas modifiés pour autant du point de vue cytologique. La même remarque s'applique du reste à *hispana*, dont la plante nourricière est habituellement *Hippocrepis glauca* Ten., en France, alors qu'elle est remplacée par *Dorycnopsis gerardi* Boiss. dans le Var ⁽¹⁾.

EMBRYOLOGIE. — *Étude comparative des aspects histologiques de la régression des canaux de Müller et de la destruction des ébauches mammaires, chez les fœtus mâles de Souris.* Note de M. ALBERT RAYNAUD, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La comparaison des aspects histologiques des processus de destruction des ébauches mammaires et de l'épithélium Müllérien, met en évidence un certain parallélisme entre ces deux phénomènes ; ces similitudes suggèrent l'intervention d'un mécanisme semblable et permettent d'envisager les mêmes hypothèses pour interpréter les deux phénomènes.

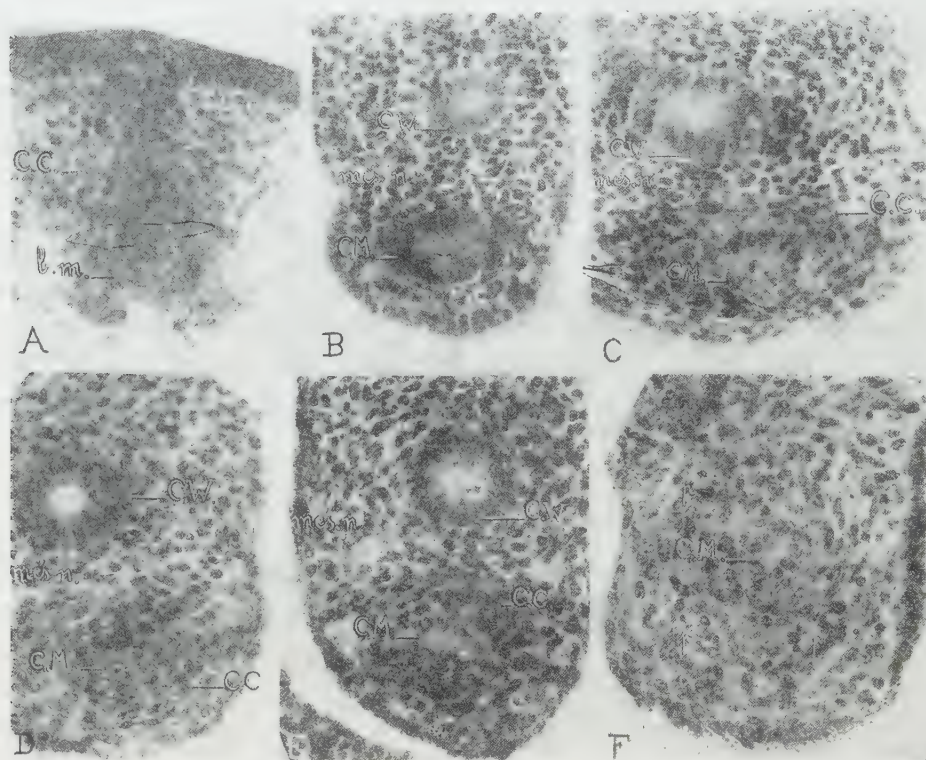
L'étude des processus de la destruction du bourgeon mammaire, chez le fœtus mâle de Souris, a montré ⁽¹⁾, ⁽²⁾ qu'il se constituait, au jour 14 de la vie fœtale, une épaisse condensation de cellules mésenchymateuses (C. C., photographie A), autour du bourgeon ; ces cellules présentent des modifications nucléaires ; c'est à ce stade que se produit la destruction du bourgeon, dans lequel de nombreuses pycnoses apparaissent ; ses résidus seront, ensuite, refoulés à l'extérieur ; une dégénérescence pycnotique des cellules mésenchymateuses de la condensation, se produit également.

⁽¹⁾ C. HERBULOT, *Rev. fr. de Lép.*, 11, 1947, 1948, p. 220.

⁽¹⁾ A. RAYNAUD, *Ann. d'Endocrin.*, 8, 1947, p. 249 et 349 ; 10, 1949, p. 34.

⁽²⁾ A. RAYNAUD et J. RAYNAUD, *C. R. Soc. Biol.*, 1953, séance du 19 décembre.

L'étude histologique de la régression des canaux de Müller des fœtus mâles de Souris ⁽³⁾ met en évidence des modifications du stroma sous-jacent au canal, déjà visibles au jour 13; au début du jour 14 de la vie fœtale, les couches cellulaires entourant le canal, ont des noyaux turgescents et des pycnoses sont présentes dans l'épithélium de l'*ostium*



Photographies (Gr. = 251) de sections histologiques. — A : ébauche mammaire (b. m.) d'un fœtus ♂ de 14 jours; B : gonoductes d'un fœtus ♀ de 14 jours; C, D, E : gonoductes de fœtus ♂ agés de 14 et de 15 jours (E); F : canal de Müller d'un fœtus ♂ de 15 jours; (C. C. : condensation cellulaire; C. M. : canal de Müller; C. W. : canal de Wolff; més. n. : mésenchyme normal; p. : pycnoses).

tubæ; au cours de la deuxième moitié du jour 14, ces assises cellulaires forment un manchon cellulaire dense (C. C., photographie C, D, E, de la planche ci-jointe) autour du canal de Müller; elles ont un gros noyau souvent sphérique, à suc nucléaire assez clair; à ce stade, le canal de Müller présente des pycnoses dans toute sa portion moyenne; des pycnoses existent aussi parmi les cellules enveloppantes (photographie F). Cette brève comparaison des aspects histologiques des processus de destruction de l'épithélium mammaire et de l'épithélium Müllérien, met en évidence un certain parallélisme entre ces deux phénomènes :

a. dans les deux cas, des modifications apparaissent dans les couches

(³) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 217, 1953, p. 1563.

cellulaires sous-jacentes à l'épithélium (mammaire ou Müllérien) qui va être détruit : des modifications nucléaires semblables s'observent dans ces cellules enveloppantes qui se groupent en couches concentriques, formant un manchon autour du bourgeon mammaire et autour du canal de Müller; ainsi, quoique moins prononcée, la condensation cellulaire péri-Müllérienne, rappelle la condensation mésenchymateuse qui se constitue autour des bourgeons mammaires;

b. dans les deux cas, des pycnoses apparaissent, à ces stades, dans l'épithélium qui va être détruit;

c. dans les deux cas, les cellules enveloppantes présentent des pycnoses.

Ces similitudes permettent de supposer que les processus de destruction de l'épithélium mammaire et de l'épithélium Müllérien, sont régis par un mécanisme semblable; et, dès lors, les deux interprétations proposées ⁽²⁾ pour rendre compte du mécanisme de la destruction du bourgeon mammaire, peuvent, sans doute, s'appliquer au cas de la régression de l'épithélium Müllérien :

Première hypothèse. — L'hormone testiculaire fœtale provoquerait, par action directe, la dégénérescence des cellules Müllériennes; les modifications du stroma n'auraient qu'un rôle secondaire.

Deuxième hypothèse. — Un rôle essentiel serait joué par les cellules sous-jacentes (cellules mésenchymateuses et cellules proliférées par le mésothélium) au canal de Müller; stimulées par le testicule fœtal, ces cellules enveloppantes provoqueraient la dégénérescence de l'épithélium Müllérien, par une action mécanique de compression et par une action chimique : elles produiraient et libèreraient une substance cytotoxique (diastase protéolytique ou substance de nature non diastasique) qui diffuserait dans l'épithélium Müllérien et provoquerait la dégénérescence de ses cellules.

En faveur de cette deuxième hypothèse, j'apporte les observations suivantes : α . les cellules enveloppantes présentent, au jour 14, des modifications de structure, qui pourraient correspondre à une activité élaboratrice particulière (production de la substance cytotoxique présumée ?); β . des cellules enveloppantes dégénèrent parfois à une grande distance du canal de Müller, ce qui pourrait s'expliquer par une auto-destruction de ces cellules par la substance cytotoxique présumée, qu'elles libèreraient.

PROTISTOLOGIE. — *Hétérogénéité intrinsèque et pluralité des éléments dans les coccolithes actuels et fossiles.* Note de M. **GEORGES DEFLANDRE**, présentée par M. Maurice Caullery.

Disposition radiée (*Helioolithæ*) et disposition parallèle (*Ortholithæ*) des particules de calcite coexistant dans le sphénolithe de *Sphenolithus heteromorphus*. Une disposition hélicoïdale de ces particules a été observée pour la première fois dans la hampe de certains rhabdolithes fossiles (ex. *Rhabdolithus splendens*). Des électromicrographies de discolithes actuels et fossiles démontrent leur structure composite.

Les récents progrès réalisés au moyen du microscope électronique d'une part, mes dernières recherches au microscope polarisant d'autre part, démontrent que la structure des coccolithes en général est encore plus complexe et plus variée qu'on ne le pensait. Ainsi la disposition spatiale des particules de carbonate de calcium ne se limite pas aux deux types (*Heliolithæ* et *Ortholithæ*) que j'ai distingués ⁽¹⁾ et ceux-ci ne sont eux-mêmes pas exclusifs l'un de l'autre. Par ailleurs, la pluralité des éléments constitutifs, si visible chez les *Braarudosphæridés*, semble caractériser bien d'autres coccolithes, parfois apparemment homogènes.

A. *Hétérogénéité intrinsèque de la calcite*. — *Sphenolithus heteromorphus* n. sp. présente un cas remarquable de coexistence, dans un même sphénolithe, des deux types de structure (*Heliolithæ* et *Ortholithæ*). L'étude en lumière polarisée révèle dans l'embase (fig. 2) une disposition radiale des particules de calcite tandis que dans le cône qui la surmonte, ces particules sont orientées parallèlement. Dans les deux autres espèces de *Sphenolithus* actuellement connues (*S. radians* Defl. et *S. abies* n. sp.) le sphénolithe possède une structure radiale de la base au sommet (fig. 3).

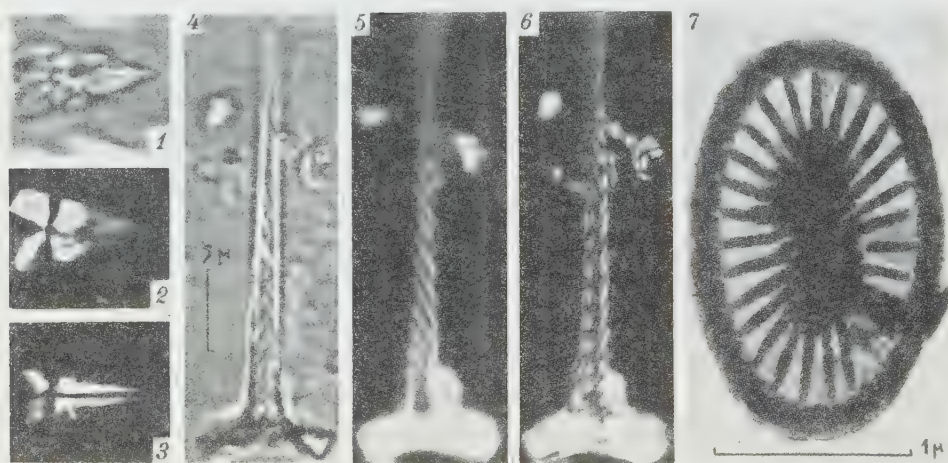


Fig. 1 à 7 : Coccolithes fossiles et actuels. — 1 et 2, *Sphenolithus heteromorphus* n. sp., Tertiaire, La Barbade; 3, *Sphenolithus radians* Defl.; 4 à 6, *Rhabdolithus splendens* n. sp. (5, mise au point supérieure), Lutétien, Donzacq, Landes; 7, discolithe de *Syracosphaeridæ*, vase Océan Atlantique. 1 à 6, microphotographies $\times 200$ environ (2, 3, 5 et 6 : lumière polarisée); 7, électromicrographie $\times 25\,000$ environ.

Une disposition *hélicoïdale* de la calcite a été reconnue dans la hampe de plusieurs espèces nouvelles de rhabdolithes fossiles. *Rhabdolithus splendens* (fig. 4 à 6) en est un très bel exemple.

Un intérêt tout particulier s'attache à cette découverte : c'est, en effet,

(¹) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1156.

la première fois qu'à cette échelle microscopique, *une production cellulaire cristallisée (calcite) nous montre une structure hélicoïdale affectant sa masse même.*

Précisons que cette structure est sans aucun rapport avec l'architecture en spirale ou en hélice fréquente chez les Foraminifères, où les particules de calcite peuvent être disposées normalement à la paroi (sphérique ou arrondie) des loges (aspect sphérolithique en lumière polarisée).

B. *Pluralité des éléments constitutifs.* — Les fragiles pentolithes étoilés des *Micrantholithus* ⁽¹⁾ apparaissent fréquemment dissociés en leurs éléments triangulaires. Par contre, les discolithes des *Syracosphæridés*, entre autres, montrent une telle cohésion qu'on est enclin à considérer chacun d'eux comme une unité morphologique bâtie d'un seul bloc. Les électromicrographies publiées ici-même ⁽²⁾ semblaient déjà contredire cette notion. Celles relatives à *Syracosphæra carteræ* dues à Braarud et ses collaborateurs ⁽³⁾, de même que la figure 7, extraite d'un travail fait en collaboration avec Ch. Fert ⁽⁴⁾, obligent à considérer les coccolithes qu'elles représentent comme des assemblages d'éléments calcaires de diverses formes ⁽⁵⁾ qui sont juxtaposés et soudés plus ou moins fortement. Un abondant dépôt calcaire peut ensuite masquer la structure initiale, susceptible cependant d'être dévoilée par une corrosion ménagée.

Bien que l'ontogénèse des coccolithes nous soit encore totalement inconnue, on peut prédire qu'elle se déroule d'une manière très différente de celle des sclérites calcaires des Holothurides, ou encore de celle des squelettes siliceux des Ébriédiens, qui procèdent, les uns et les autres, d'un spicule initial minuscule à croissance centrifuge.

Enfin, d'un point de vue plus général, on constate que, dans le domaine des productions minérales cellulaires, des éléments de morphologie définie de taille aussi exiguë que ceux, calcaires, des coccolithes, sont encore inconnus parmi la foule des squelettes ou des tests siliceux, déjà fort étudiés en microscopie électronique.

PROTISTOLOGIE. — *Anoplophrya branchiarum* (Stein), *Cilié sanguicole* de *Gammarus pulex*, n'est pas un Astome, mais un Apostome. Note de M. PIERRE DE PUYTORAC, présentée par M. Louis Fage.

En 1852, Stein signale sous le nom d'*Opalina branchiarum* un Cilié sans bouche, parasite du sang de *Gammarus pulex*. Pour un Infusoire semblable,

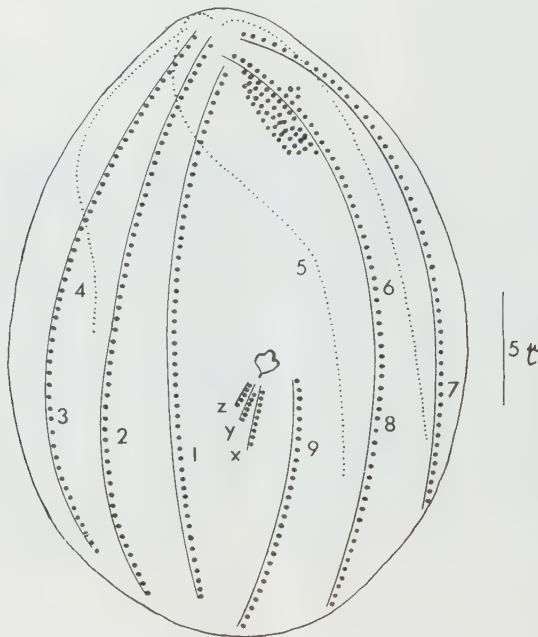
⁽²⁾ G. DEFLANDRE et CH. FERT, *Comptes rendus*, 236, 1953, p.328.

⁽³⁾ BRAARUD, GAARDER, MARKALI et NORDLI, *Nyt Magazin for Botanikk*, 1, 1952, pl. II.

⁽⁴⁾ G. DEFLANDRE et CH. FERT, *Annales de Paléontologie*, 1954 (en préparation).

⁽⁵⁾ G. DEFLANDRE et CH. FERT, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 88, 1953 (sous presse).

vivant chez *Asellus aquaticus*, Balbiani (1885) fait l'espèce *Anoplophrya circulans*, tandis que Schneider (1885) en donne la première étude morphologique véritable. Collin (1909) décrit en détail les phénomènes nucléaires de la conjugaison, mais, il ajoute fort peu, par contre, aux données anatomiques de l'auteur précédent. Cépède (1910), tenant compte des différences morphologiques et éthologiques qui distinguent ces Ciliés des *Anoplophrya* parasites du tube digestif des Vers, les groupe dans un genre nouveau : *Collinia* et dans une famille d'Astomes nouvelle; les *Colliniidæ*. Cheissin (1930), rencontrant un tel Infusoire (*Anoplophrya gammari*) dans la cavité générale de *Pallasea cancelloides* et d'*Echinogammarus Maaki*, pense, au contraire, que cette séparation n'est pas fondée et, supprimant le genre *Collinia*, replace ces Ciliés dans le genre *Anoplophrya*. Heidenrich (1935), enfin, les éloigne des *Anoplophryidæ*, sans résoudre toutefois leur position systématique.



Tomite de *Collinia branchiarum*. — Vue ventrale et vue dorsale. Imprégnation à l'argent.

Or, les imprégnations argentiques d'Infusoires sanguicoles de *Gammarus pulex* démontrent d'une façon indiscutable que les « formes conoïdes » retrouvées par tous les auteurs depuis Schneider et qui pullulent par milliers dans les Crustacés infestés, sont des tomites typiques d'Apostomes, tels que Chatton et Lwoff (1935) les ont décrits, munis des trois stries buccales courtes, classiques : *x*, *y*, *z*, situées en arrière de la rosace, un peu au dessous de l'équateur (*fig. 1*). La ciliature générale se compose de 9 stries bipolaires que Schneider avait déjà parfaitement dénombrées.

Les stries dorsales 4, 5, 6 n'atteignent pas l'extrémité postérieure du tomite, la cinétie 4 étant la plus courte et cessant son parcours à peu près au niveau de l'équateur. Coudées dans leur parcours antérieur, ces cinéties sont plus espacées entre elles que ne le sont les cinéties ventrales. Toutes les cinéties somatiques partent du pôle antérieur : la strie 1 y débute en regard de la strie 8 et un peu en deçà de son bout antérieur. Le point de départ de la strie 2 est situé en face de celui de la strie 6 et les extrémités des cinéties 4 et 7 sont comprises respectivement dans l'angle aigu délimité, d'une part, par les stries 3 et 5, d'autre part, par les cinéties 6 et 8.

La cinétie 9 est toujours coupée et interrompue en son milieu. Il en est de même parfois de la strie 8. Le tronçon antérieur de la cinétie 9 forme par prolifération blépharoplastique latérale ce que Chatton et Lwoff nomment « un champ falciforme », longeant le segment antérieur de la strie 8, où les cils sont implantés suivant 2 à 4 rangées.

Le tomite achevé est le siège d'une importante trichocystogénèse. La tomitogénèse, avec ses métamorphoses ciliaires, dont nous donnerons ailleurs la description, s'effectue à l'état libre et non sous kyste, dans le sang du Gammare.

Même en s'en tenant seulement aux caractères de l'infaciliature, par son cinétome et par la présence de trichocystes, cet Apostome est absolument différent des *Anoplophrya* dont les auteurs ont voulu le rapprocher et il convient de reprendre pour le désigner le terme générique de *Collinia*.

En résumé, les *Collinia* des Crustacés ne doivent plus être considérés comme des Astomes, mais comme de véritables Apostomes.

ENTOMOLOGIE. — *Relation entre la diapause et l'ovogénèse chez Melolontha melolontha* L. (Coléopt. Scarabeidæ). Note (*) de M. **BERNARD HURPIN**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les espèces de Coléoptères *Dytiscidæ* et *Carabidæ* étudiées par Vardé ⁽¹⁾ et Joly ⁽²⁾, ⁽³⁾, la gonade femelle, du type méroïstique, est constituée par des ovarioles où les ovocytes sont séparés les uns des autres par un groupe de cellules nourricières.

Nos recherches concernent le Hanneton commun, *M. melolontha* L. Coléoptère *Haplogastra* dont la biologie est différente de celle des *Adephaga* et surtout dont le cycle évolutif comprend une période de diapause vraie à la naissance de l'imago. L'ovaire panoïstique est formé de six gaines ovariques

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ Thèse, Clermont Ferrand 1930.

⁽²⁾ Thèse, Paris 1945.

⁽³⁾ C. R. Soc. Biol. Strasbourg, 144, 1950, p. 1217.

dans lesquelles à la suite du germarium ne se trouvent qu'une série d'ovocytes garnis de l'épithélium folliculaire qui assure la nutrition des jeunes œufs.

Nous nous sommes proposé de définir pour cet Insecte l'action de la diapause hivernale sur le développement de l'ovaire et d'examiner si la ponte était l'aboutissement d'un cycle ovarien, suite de phénomènes de croissance et de dégénérescence, analogue au processus décrit par Joly chez les *Dytiscidæ*.

Dans les conditions naturelles, au mois d'août, le Hanneton sort de la dépouille nymphale, mais reste inactif dans sa loge souterraine, bien que les facteurs du milieu paraissent favorables. A ce moment, l'ovaire est représenté seulement par un faisceau de chambres germinales reliées aux diverticules de l'oviducte par de minces cordons : les ébauches des « vitellariums ».

Au cours de l'automne, malgré l'immobilité de l'Insecte, la glande génitale femelle continue à fonctionner. Des ovocytes naissent peu à peu, mais le dernier ne dégénère pas. Chacun d'eux avec le temps augmente de taille et se trouve repoussé vers l'utérus par les cellules nouvellement sorties du germarium, selon un rythme qui dépend directement de la température du sol. Dans le nord-ouest de la France, en janvier, on peut ainsi noter dans chaque ovariole cinq à six ovocytes disposés par ordre d'âges et de grandeurs croissant à partir de l'utérus.

L'activité de l'ovaire devient très faible lorsque l'organe a atteint ce stade de cinq ovocytes; les femelles déterrées en février et mars ont des organes génitaux semblables à ceux des Hannetons capturés au moment des vols préalimentaires (fin avril). Dans les champs, de la mi-octobre à la mi-avril, la température du sol est trop faible pour permettre la remontée et l'envol des Hannetons. Ceux-ci ne quitteront pas leur abri avant que le sol se soit suffisamment réchauffé.

Au laboratoire, les Hannetons issus des élevages de vers blancs présentent également une période de repos indépendante des conditions du milieu. C'est une diapause vraie qui se prolonge pendant un certain temps et qui doit être subie pour que l'insecte mâle ou femelle puisse reprendre son activité et s'alimenter.

Chez les femelles, la diapause est terminée lorsque l'ovaire comporte cinq à six ovocytes dans chaque gaine ovarique, le plus âgé d'entre eux ayant 1,4 mm de longueur et 0,8 mm de diamètre. Les exemples suivants en témoignent

Des femelles ramassées derrière labour le 1^{er} Octobre 1952, avec des ovaires comprenant quatre ou cinq ovocytes dont le plus âgé mesurait 0,9 mm \times 0,66 mm, furent conservées pendant un mois à 12°, 15° et 20°. On plaça alors ces Insectes dans des pots pleins de terre garnis de jeunes branches de chêne, soit au laboratoire ($T = 18^{\circ} \pm 2^{\circ}C$), soit au sous-sol ($T = 14^{\circ}C$).

Les Hannetons gardés à 12°C sortirent au sous-sol au bout de 30 à 40 jours

»	»	à 12	»	labo	»	13 à 20	»
»	»	à 15	»	»	»	2 à 7	»
»	»	à 20	»	»	»	0 à 4	»

Ces différences peuvent s'expliquer par l'état des ovaires.

Au moment de la mise en élevage :

— Les gonades des femelles soumises pendant 1 mois à 20°C avaient atteint ou même légèrement dépassé le stade critique de 5 ovocytes, le plus âgé ayant de 1,4 mm à 1,6 mm \times 0,8 mm.

— Chez les insectes maintenus à 15°C le dernier ovocyte mesurait 1,2 mm \times 0,7 mm.

— Dans les Hannetons placés à 12°C on ne trouvait, en général, que 4 ovocytes.

Aussi, ces Hannetons ne firent leur apparition à la surface du sol que lorsque leurs ovaires furent aussi développés que l'étaient ceux des premiers le jour de leur installation dans les pots.

Les dissections des Insectes venant de sortir du sol, ou encore enterrés, confirmèrent cette hypothèse et attestèrent que dans tous les cas un Insecte réactivé avait atteint ou dépassé le stade en question tandis qu'une femelle encore enfouie montrait des ovaires moins importants.

Les sorties de terre ainsi enregistrées correspondent bien à la fin de la diapause car les femelles se sont accouplées, ont mangé et 4 à 6 semaines après on dénombra un certain nombre de pontes.

Les observations dans la nature, de même que plusieurs autres essais en laboratoire, indiquent donc qu'il existe chez le *M. melolontha* L. une relation remarquable entre la rupture de la diapause et l'établissement chez la femelle d'un degré de développement ovarien bien défini par le nombre d'ovocytes dans chaque gaine et les dimensions du dernier ovocyte. Ce stade paraît représenter la transition entre la phase d'« ovogenèse » proprement dite qui intervient pendant la vie souterraine de l'imago et la phase de « vitellogenèse », qui aura lieu lorsque l'insecte se sera alimenté.

Nous avons ainsi, comme Parker et Thomispon⁽¹⁾ l'ont montré également pour les larves mâles de *Pyrausta nubilalis* Hubn. un moyen d'estimer le moment de la fin de la diapause chez les imagos femelles de *M. melolontha* L.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Emploi de la radio-cinématographie pour la recherche biologique, et application de cette méthode à l'étude de la métamorphose chez la Mouche.* Note de M. PIERRE THEVENARD, présentée par M. Émile Roubaud.

Description d'un appareillage de radio-cinématographie permettant l'observation de certains phénomènes essentiels de la métamorphose chez la Mouche à viande *Calliphora erythrocephala*.

(¹) *Ann. Ent. Soc. Am.*, 20, 1, 1927, p. 10.

Depuis notre Note préliminaire du 28 février 1949 ⁽¹⁾, nous avons achevé la mise au point d'un matériel de radio-cinématographie adapté à la recherche biologique.

Le générateur de rayons X est un tube du type de ceux qui sont employés en cristallographie, démontable, à vide entretenu et refroidissement constant par circulation d'eau, permettant ainsi un fonctionnement ininterrompu pendant de longues durées, condition indispensable à l'étude de la plupart des phénomènes biologiques. Le foyer d'émission, à surface réglable, est ponctuel, et donne des images d'une excellente définition.

L'enregistreur cinématographique est constitué par le corps d'un appareil professionnel de prises de vues de 120 m, à l'avant duquel nous avons fait adapter un obturateur au plomb, dont l'ouverture est variable jusqu'à 160°. Cet obturateur tourne à 7 cm de la fenêtre de l'appareil, qui demeure donc constamment visible et accessible pendant les prises de vues. Dans cette fenêtre est insérée, pour servir en quelque sorte de platine porte-objets, une feuille mince qui doit être aussi perméable que possible aux rayons X; après divers essais, nous avons simplement arrêté notre choix sur un support cellulosique, taillé dans une pellicule dépourvue d'émulsion : à sa très grande perméabilité aux Rayons, cette substance ajoute l'avantage de la transparence, qui rend aisé et direct le cadrage du sujet en expérience.

Un tube de laiton dirige le faisceau röntgenien sur la fenêtre de l'appareil : la pellicule peut alors n'être protégée qu'au voisinage immédiat de celle-ci, le travail s'effectuant en lumière inactinique pour la pellicule employée.

De toutes celles que nous avons essayées, la meilleure, à ce jour, nous a paru être une pellicule cinématographique du commerce, en principe destinée à l'enregistrement optique du son. Elle nous a permis d'effectuer des prises de vues de qualité photographique excellente, à 12 images/s (Transit digestif de la Mouche); à 24 images/s, on obtient encore un assez bon cliché; nous avons atteint 32 images/s dans un cas particulier, et l'impression, quoique faible, était encore lisible.

Mais ce sont évidemment surtout des phénomènes lents que nous avons eu à cinématographier, en particulier pour l'étude de la Métamorphose chez la Mouche à viande commune (*Calliphora erythrocephala*), qui avait fait l'objet essentiel de notre première Note. Nous avons pu, en effet, enregistrer la totalité de divers phénomènes essentiels de la Métamorphose, à des vitesses variant de 15 à 60 images/mn.

Les films obtenus mettent en évidence :

(¹) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 863.

1° La constance d'apparition, vers la troisième heure après la formation de la pupe, de la bulle gazeuse circulaire que nous avons signalée dans notre première Note, et qui se situe vers la partie moyenne de la larve. Parfois double pendant un certain temps, cette bulle s'accroît progressivement jusqu'au moment de la Métamorphose proprement dite, dont la préparation est annoncée par l'apparition d'une tache gazeuse à l'arrière de la pupe, tache gazeuse qui, en augmentant de volume, refoule l'insecte vers l'avant, le gaz se répandant ensuite à son pourtour, entre lui et la paroi de la pupe. Cette apparition du gaz à l'arrière de la pupe étant contemporaine de la disparition de la bulle gazeuse centrale, tout se passe comme si c'était le gaz de cette bulle centrale qui passait à l'arrière de l'animal, puis à son pourtour. Or comme on ne constate, pendant cette migration apparente, aussi bien de face que de profil, aucun autre tractus gazeux que celui de la partie postérieure des grands canaux trachéens antéro-postérieurs, il est logique de supposer que le gaz emprunte cette voie pour son trajet, ce que semblerait confirmer le fait qu'on trouve toujours une déchirure sur ces canaux, au voisinage immédiat de leur insertion aux stigmates postérieurs, lorsqu'on ouvre la pupe à ce stade; nous ignorons, par contre, comment s'établirait la communication entre ces canaux et la bulle initiale. Nous nous efforçons actuellement de déterminer la position exacte et l'origine de cette dernière : l'expérimentation nous a déjà montré que, contrairement à une hypothèse dont nous avons connaissance, ce gaz n'est pas aspiré par la bouche demeurée perméable, puisque la bulle apparaît normalement lorsque cet orifice a été occlus à la colle cellulosique.

2° La permanence de l'image des tubes de Malpighi pendant toute la durée de la Métamorphose.

Bien visibles chez la larve avant sa transformation en pupe, du fait de leur contenu opaque, ces tubes, dont la partie haute dessine autour de la bulle de gaz des festons aux multiples replis, sont refoulés, au cours de la Métamorphose proprement dite, vers la région thoracique basse et l'abdomen; puis ils semblent s'épaissir en se raccourcissant, de telle manière qu'ils sont bientôt confinés à l'abdomen, où ils prennent progressivement l'aspect décrit dans notre première Note, avec une partie haute élargie, suivie d'un conduit presque rectiligne, l'ensemble rappelant assez curieusement l'image des bassinets et des uretères chez l'Homme.

L'hypothèse d'un remaniement retardé de la paroi des tubes de Malpighi, alors que ceux-ci sont venus occuper, chez la Mouche qui vient de se former, leur position abdominale, et tandis que le contenu même de ces tubes semblerait jouer, en quelque sorte, un rôle de tuteur, paraît mériter d'être prise en considération.

GÉNÉTIQUE. — *Sur une propriété de Bacillus megaterium liée à la présence d'un prophage*. Note de M^{lle} HÉLÈNE IONESCO, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La lysogénisation de *Bacillus megaterium* par certains phages s'accompagne d'une modification de la morphologie des colonies. La perte du prophage entraîne le retour à la morphologie originelle. Le caractère des colonies n'est pas dû à la sélection de mutants bactériens mais est lié à la présence ou à l'absence de prophage.

Les colonies d'une de nos souches non lysogène de *Bacillus megaterium* sont lisses, bombées et régulières. Nous les appellerons *normales* et les symboliserons par la lettre N. Le bactériophage 1pt donne sur les souches indicatrices des petites plages troubles. Les bactéries N sont infectées à raison de 10 phages 1pt par bactérie; après 10 mn on ajoute du sérum pour détruire les phages libres et on étale les bactéries infectées sur gélose nutritive. Les colonies, dont le nombre correspond à 60 % des bactéries infectées, ont un aspect très particulier : elles sont plates, à bords digités, les digitations étant elles-mêmes dentelées, et à surface plissée; nous les symboliserons par la lettre P. Les bactéries des colonies N et P possèdent toutes deux une capsule et nous ignorons la nature de la différence biochimique responsable de la différence dans la morphologie des colonies. Ce qui est important, c'est que les bactéries originelles N ne sont pas lysogènes et sont sensibles alors que les bactéries P sont lysogènes et immunes envers le phage homologue 1pt et envers d'autres phages apparentés qu'elles adsorbent parfaitement. Tout se passe comme si la lysogénisation des bactéries N par le phage 1pt avait comme corollaire une transformation $N \rightarrow P$. Le résultat est le même, que le phage 1pt utilisé ait été obtenu par induction d'une population lysogène (1pt) de type P ou par infection de bactéries sensibles de type N. La variation $N \rightarrow P$ n'est donc pas le résultat d'un transfert par le phage 1pt d'un déterminant génétique de la bactérie dans laquelle ce phage s'est développé.

Parmi les colonies formées par les bactéries de la souche lysogène (1pt) entretenue en bouillon, on constate la présence de 1 à 2 colonies N pour 1000 colonies P. Toutes les colonies N qui ont été examinées se sont révélées constituées par des bactéries non lysogènes et sensibles alors que toutes les colonies P sont constituées par des bactéries lysogènes et immunes. Une fraction des bactéries lysogènes perd donc spontanément le prophage 1pt, cette perte entraînant la disparition de l'immunité caractéristique de la lysogénie et, surtout, le retour des colonies à la morphologie originelle. Ajoutons que nous n'avons pas observé de colonies de type P dans les étalements sur gélose de la souche N non infectée.

Nous savons donc, d'une part, que 60 % des bactéries N infectées par le

phage 1pt survivent et font souche de bactéries P, alors que la probabilité d'une transformation spontanée $N \rightarrow P$ est inférieure à 10^{-4} , d'autre part que les bactéries lysogènes de type P qui perdent le prophage 1pt sont transformées en bactéries de type N. L'hypothèse selon laquelle la variation $N \rightleftharpoons P$ serait due à une mutation proprement bactérienne semble bien pouvoir être rejetée. L'ensemble des données suggère que la différence entre les deux types est liée à la présence ou à l'absence du prophage 1pt. La transformation $N \rightarrow P$ a été observée, non seulement avec le phage 1pt, mais aussi avec le phage 3, sérologiquement voisin, mais distinct, des phages de la série 1. Elle n'est pas produite par le phage 2, non apparenté sérologiquement aux phages 1, non plus qu'avec le phage 1gc, sérologiquement identique à 1pt, et qui donne de grandes plages claires.

On a déjà mentionné l'existence de différences entre la structure des colonies lysogènes et non lysogènes chez *Bacillus megaterium*. L'intervention de la sélection de mutants bactériens spontanés dans le déterminisme de cette modification n'a été ni exclu par des expériences, ni même discuté ⁽¹⁾. Mais Naomi Cohn (communication personnelle) a fait, indépendamment de nous, des observations dont nous ignorons le détail mais qui l'ont conduite à des conclusions voisines des nôtres.

On sait que les souches non virulentes de *Corynebacterium diphtheriae* deviennent toxigènes lorsqu'elles sont lysogénisées par le phage β ; la présence d'un certain prophage est une condition nécessaire pour la synthèse de la toxine. Nos expériences montrent que la présence ou l'absence d'un prophage donné peut entraîner des modifications de la structure des colonies de *Bacillus megaterium*. Le matériel génétique du phage peut donc parfois conférer à une bactérie lysogène des propriétés sans relations apparentes avec la synthèse du matériel proprement phagique.

BIOLOGIE. — *La chlorophylle rend les plastes d'une euglène insensibles à la streptomycine*. Note de M. HISATAKE DUSI, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La souche « classique » d'*Euglena gracilis* peut être privée définitivement de ses plastes par la streptomycine agissant à l'obscurité. Les plastes de flagellés entretenus à la lumière ne sont pas détruits par la streptomycine si l'antibiotique agit à la lumière.

On sait que la streptomycine (Sm) détruit les chloroplastes de certaines euglènes qui, de ce fait, deviennent définitivement incapables de synthétiser la chlorophylle et se multiplient sous la forme dite incolore ⁽¹⁾. On a reconnu

⁽¹⁾ H. L. EHRLICH et D. W. WATSON, *J. Bact.*, 58, 1949, p. 627-632.

⁽¹⁾ L. PROVASOLI, S. H. HUTNER et A. SCHATZ, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 69, 1948, p. 279-282.

que certaines souches d'euglènes étaient facilement « déplastées » par la *Sm*, alors d'autres sont réputées insensibles à son action. Telle est, d'après E. G. et O. Pringsheim ⁽²⁾ la souche d'*Euglena gracilis* qui a été isolée par eux, que nous appellerons « classique » et symboliserons par *E. g. c.* Cependant, O. Jirovec ⁽³⁾ a constaté que la *Sm* à raison de 25 unités/cm³ empêche le verdissement à la lumière d'une souche d'*E. g. c.* entretenue depuis 10 ans à l'obscurité. Mais les cultures n'ont pas été repiquées et l'on ignore si les flagellés qui n'ont pas reverdi à la lumière avaient ou non perdu leurs chloroplastes.

Nous avons repris l'étude de *E. g. c.* et avons mis en œuvre, d'une part une souche verte entretenue à la lumière, d'autre part une souche incolore entretenue depuis plus de 20 ans à l'obscurité, qui verdit en quelques heures à la lumière. Nos expériences ont été réalisées à 20°, en milieu peptoné de pH 6,8, additionné d'acétate de sodium.

La souche verteensemencée dans un milieu renfermant 4 000 µg de *Sm* par centimètre cube se développe parfaitement et peut être repiquée indéfiniment : les flagellés restent verts. La souche incolore se comporte de façon toute différente. Ensemencée dans un milieu renfermant 500 µg de *Sm* par centimètre cube, les cultures ne verdissent pas à la lumière. Avec 300 µg, il y a verdissement léger pendant une quinzaine de jours, puis décoloration. En présence de *Sm* à raison de 100 µg/cm³ les flagellés verdissent moins rapidement que les flagellés témoins, mais finissent par acquérir une teinte verte normale. Les cultures incolores qui se sont développées à la lumière en présence de 300 ou 500 µg de *Sm* pendant trois semaines font souche de flagellés incolores et qui le restent au cours des repiquages successifs à la lumière.

Nous avons dit que la souche verte ne pouvait pas être déplastée à la lumière. Ensemencée à l'obscurité en présence de *Sm*, à raison de 1000 µg/cm³, elle sera, après 42 jours, décolorée définitivement. La souche classique d'*Euglena gracilis* peut donc parfaitement être déplastée sous l'influence de la streptomycine. Mais alors que la décoloration de la souche cultivée à l'obscurité, c'est-à-dire incolore, peut avoir lieu à la lumière, la décoloration de la souche entretenue à la lumière, c'est-à-dire verte, ne s'obtient qu'à l'obscurité.

La décoloration définitive des euglènes par la *Sm* découverte par Provasoli, Hutner et Schatz ⁽⁴⁾ est attribuée à une lésion irréversible des chloroplastes et à leur disparition. Lwoff et Schaeffer ⁽⁴⁾, à la suite de leurs recherches sur les euglènes, sont arrivés à la conclusion « qu'une substance

⁽²⁾ *The New Phytologist*, 51, 1952, 65-76.

⁽³⁾ *Experientia*, 5, 1949, p. 74-77.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 779.

élaborée à la faveur de la photosynthèse, vraisemblablement la chlorophylle elle-même, exerce une action protectrice partielle sur les chloroplastes ». Nos expériences confirment cette conclusion. Elles montrent, en effet, que les plastes contenant de la chlorophylle résistent à la streptomycine à la lumière alors qu'ils sont tués à l'obscurité, c'est-à-dire lorsque la synthèse de la chlorophylle n'a pas lieu et qu'ils s'appauvrissent en pigment. Elles montrent aussi que les plastes sans chlorophylle peuvent être tués à la lumière, à la condition que la concentration en streptomycine soit suffisante et que l'antibiotique agisse avant que les plastes n'aient synthétisé une quantité protectrice de chlorophylle.

Il est évident que les plastes dépourvus de chlorophylle ou pauvres en pigment sont plus sensibles à la streptomycine que les plastes riches en pigment chlorophyllien. Toutefois, nos expériences ne nous permettent pas d'éliminer l'hypothèse selon laquelle la protection n'est pas due à la chlorophylle elle-même mais à une modification secondaire des chloroplastes liée à la photosynthèse. Rappelons cependant à ce propos que Lwoff et Schaeffer ⁽⁵⁾ ont attiré l'attention sur une analogie structurale entre chlorophylle et streptomycine qui prendra toute sa valeur lorsqu'on aura démontré que c'est bien la chlorophylle qui protège les plastes et qu'il y a compétition entre pigment et antibiotique pour un substrat commun.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur la durée de la vie des hématies.*

Note de M. JEAN-FRANÇOIS JOLIET, présentée par M. Pierre Jolibois.

1. Les différentes méthodes qui permettent de calculer la durée de la vie des hématies conduisent à des temps généralement compris entre 100 et 150 jours. Les études les plus récentes fixent cette durée de vie moyenne à 125 jours chez un sujet normal.

L'hématie est, avant tout, le support de l'hémoglobine Hb dont chacune des quatre molécules hb fixe et transporte une molécule d'oxygène, aussi paraît-il plus logique de parler de la durée de l'activité de la molécule d'hémoglobine que de la durée de vie de l'hématie.

D'autre part, toutes les molécules organiques de transit de même composition chimique et de même structure sont vraisemblablement éliminées quand elles ont participé à un bilan énergétique déterminé. A ce bilan, correspond un nombre de transports qui, dans le cas de la molécule d'hémoglobine, est le nombre de *cycles utiles* effectués, c'est-à-dire le nombre de molécules d'oxygène fixées, par cette molécule, au niveau des alvéoles pulmonaires. Ainsi chaque molécule d'hémoglobine resterait active tant qu'elle n'aurait pas fixé un nombre *déterminé et invariable* n de molécules de O₂.

(5) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 511.

Si v , est, à 0°C sous 760 mm de mercure, le volume d'oxygène absorbé quotidiennement, m la quantité d'hémoglobine contenue dans le sang, M sa masse moléculaire; le nombre n de molécules d'oxygène fixées pendant la durée t de l'activité de la molécule d'hémoglobine est donné par la relation

$$n = \frac{v}{22,4} \frac{M}{m} t, \quad \text{avec } M = 17\,000; \quad m = 800 \text{ g}; \quad t = 125 \text{ jours.}$$

Or, suivant que son activité est très réduite ou très intense, un individu consomme de 550 à 900 l d'oxygène par jour.

$$\begin{array}{l} \text{Activité réduite (}^1\text{).} \quad \left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ h de sommeil : } 0,250 \text{ l de O}_2 \text{ par minute;} \\ 16 \text{ h d'activité réduite : } 0,500 \text{ l de O}_2 \text{ par minute;} \end{array} \right. \\ \text{Activité intense.} \quad \left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ h de sommeil : } 0,250 \text{ l de O}_2 \text{ par minute;} \\ 8 \text{ h d'activité réduite : } 0,500 \text{ l par minute;} \\ 8 \text{ h d'activité intense : } 1,200 \text{ l par minute.} \end{array} \right. \end{array}$$

A une activité moyenne correspond une consommation quotidienne de 700 à 750 l de O_2 .

Dans ces conditions la relation précédente donne $n \simeq 85\,000$.

Donc, si la molécule d'hémoglobine est détruite quand elle a fixé 85 000 mol de O_2 , la durée de l'hématie, dans le cas d'une activité très réduite sera

$$t = \frac{85\,000 \times 22,4 \times 800}{550 \times 17\,000} = 160 \text{ jours } (^2).$$

Dans le cas d'une activité intense on trouve $t = 100$ jours.

Ces valeurs limites contiennent bien les nombres fournis par l'expérience.

2. Nous croyons intéressant de considérer, non le nombre constant de molécules d'oxygène fixées par une molécule d'hémoglobine au cours de sa période d'activité, mais l'énergie totale qui correspond à l'utilisation de cet oxygène par l'organisme.

On sait que l'on peut considérer la majeure partie de l'énergie animale comme le résultat de la réaction globale.



Aux 85 000 mol de O_2 transportées par une molécule d'hémoglobine au cours de son activité, correspond donc une libération d'énergie :

$$W_1 = \frac{57 \cdot 5 \cdot 10^{11} \times 85 \cdot 10^3}{6,06 \cdot 10^{23}} \simeq 8 \cdot 10^{-7} \text{ ergs} \quad (6,06 \cdot 10^{23} = \text{nombre d'Avogadro}).$$

(¹) BENEDICT et MURCHKAUSER.

(²) Dans ces calculs approchés il n'a pas été tenu compte de la variation de la quantité d'hémoglobine au cours de l'effort.

Cette énergie représente très sensiblement celle qui résulterait de la dématérialisation d'un électron :

$$W_2 = mc^2 = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ ergs,}$$

avec

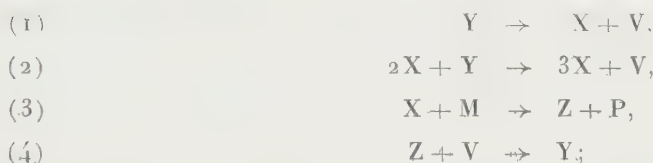
$$m = 9,1 \cdot 10^{-28} \quad \text{et} \quad c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s.}$$

Il ne s'agit peut-être là que d'une coïncidence, mais il n'est pas interdit de penser aussi que, statistiquement, la durée d'activité d'une molécule de transit est celle pour laquelle le bilan énergétique mis en jeu par son intermédiaire est équivalent à l'énergie que libérerait la dématérialisation d'un électron d'un atome actif de cette molécule.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la théorie de l'excitabilité cellulaire.*

Note de M. **RENÉ GIBERT**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Un essai de théorie de l'excitabilité cellulaire a été proposé dans deux Notes précédentes ⁽¹⁾. Elle est basée sur le cycle de réactions :



où les lettres symbolisent des substances chimiques hypothétiques.

On a montré que, si les concentrations de ces corps vérifient certaines relations, les propriétés générales de la cellule excitable prévues par la théorie sont en accord avec les résultats de l'observation physiologique.

Il était cependant nécessaire de comparer l'hypothèse de départ avec les données biochimiques, et de tenter l'identification des corps hypothétiques avec des substances dont la présence dans la cellule est établie.

On peut provisoirement proposer les correspondances suivantes :

X : ion phosphate libre;

Y : acide adénosine triphosphorique (A. T. P.);

V : acide adénosine diphosphorique (A. D. P.);

Z : acide créatine phosphorique.

Les réactions (1) et (2) traduisent alors la décomposition de l'A. T. P. en A. D. P. et ion phosphate. En outre, la réaction (2) suggère un fait nouveau à vérifier : cette décomposition doit être autocatalytique, l'ion phosphate libéré l'accélérateur, directement ou indirectement.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 748 et 831; voir aussi *J. chim. Phys.*, 49, 1952, p. 448 et 50, 1953, p. 439.

La réaction (3) est la synthèse de l'acide créatine phosphorique.

La réaction (4) est la synthèse de l'A. T. P. à partir de l'A. D. P.

On sait que toutes ces réactions ont été observées dans les cellules excitables.

Il est cependant nécessaire de remarquer que chacune des réactions symboliques ne saurait être considérée comme une représentation littérale de la réaction biochimique correspondante, mais plutôt comme une traduction de sa cinétique où ne figure que l'étape intermédiaire la plus lente.

Les quatre réactions hypothétiques de la théorie sont donc ainsi en accord qualitatif avec les résultats de la biochimie.

CHIMIE BIOLOGIQUE THÉORIQUE. — *Sur une nouvelle théorie concernant la relation entre la structure chimique et l'activité biologique.* Note de M. DIDIER BERTRAND, présentée par M. Louis de Broglie.

Par rapport aux réactions normalement utilisées en chimie organique, la plupart des réactions de la chimie biologique sont relativement « douces » et l'on peut admettre que, dans la majorité des cas, seule la configuration externe d'une molécule complexe intervient. Dans cet ordre d'idées, on sait tout le succès que la notion d'isostérie a rencontré dans l'interprétation de phénomènes biologiques. Mais là encore, si le « squelette superficiel » de la molécule intervient, l'on admet des modes de réactivité classique.

M^{me} et M. Pullman ⁽¹⁾, dans une théorie électronique explicative du mode d'action de certaines substances cancérogènes, ne font au contraire intervenir, au moins en première approximation, que les couches les plus superficielles ⁽²⁾.

On peut élargir cette conception et prendre comme hypothèse de base une situation intermédiaire *en considérant dans la molécule, la distribution spatiale électromagnétique. Dans ces conditions, quel que soit le mode de représentation classique, si deux molécules ont des zones ayant une distribution voisine et que le « volume » de cette zone (Σ_{em}), soit supérieur ou égal à celui qui intervient dans le phénomène biologique considéré, ces deux molécules auront des effets voisins, sinon identiques.*

Le contrôle d'une telle hypothèse est parfaitement envisageable par voie mathématique, mais on peut prévoir une complexité telle qu'il est

⁽¹⁾ *Revue Scientifique*, 1946, p. 145.

⁽²⁾ Un tel langage est en fait incorrect puisqu'il ne correspond pas à la réalité des faits de la mécanique ondulatoire et n'a ici que la valeur d'une image.

préférable de lui chercher une autre justification. Or, il a été montré ⁽³⁾ que la fluorescence visible d'une molécule organique est d'origine atomique et non moléculaire et, de plus, localisée dans une région restreinte de la molécule sensible ⁽⁴⁾. Si la région de la molécule responsable de la fluorescence (Σ_f) coïncide avec celle intervenant dans un phénomène de chimie biologique (Σ_{em}), le spectre de fluorescence visible de cette molécule sera typique du phénomène de chimie biologique envisagé.

Cette dernière proposition n'est pas évidente et la coïncidence des deux zones Σ_{em} et Σ_f ne peut pas être prévue comme absolument générale, mais seulement comme très probable. Néanmoins, s'il est possible d'une part, de trouver des couples de substances ayant des effets biologiques et des spectres de fluorescence visible communs ou tout au moins voisins, alors que leurs représentations chimiques classiques diffèrent, et, d'autre part, des couples de substances ayant des effets biologiques et des spectres de fluorescence visible très différents tout en ayant une représentation chimique classique très voisine, l'hypothèse de base pourra être considérée comme démontrée.

Dans le contrôle expérimental, il faut tenir compte du solvant et de la dilution ⁽⁵⁾, non seulement pour le spectre de fluorescence, mais aussi pour l'effet biologique. Trois groupes de produits ont été étudiés et répondent aux conditions ci-dessus énoncées ⁽⁶⁾ :

1° Alcaloïdes naturels et substances pharmacodynamiques de synthèse :

a. l'harmine et la quinine, de constitution chimique très différente, ont pourtant en solution aqueuse des effets pharmacodynamiques très voisins sauf pour quelques points ⁽⁷⁾ et des spectres de fluorescence visible très proches;

b. la curaléthaline et la strychnoléthaline, alcaloïdes curarisants, chimiquement différents et pharmacodynamiquement très voisins ⁽⁸⁾, en solution aqueuse diluée, ont des spectres de fluorescence visible assez semblables, alors qu'ils sont très différents aux fortes concentrations où leurs effets pharmacodynamiques divergent;

c. l'hordénine et la bufoténine sous forme de bases et en solution dans

⁽³⁾ D. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1945, p. 1037.

⁽⁴⁾ J. PERRIN, *II^e Congrès Solvay*, Paris, 1936, p. 376 et ⁽³⁾.

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 525.

⁽⁶⁾ La bibliographie complète, les détails expérimentaux et les courbes paraîtront dans une autre publication. Les fluorescences étudiées souvent très faibles, exigent une technique spéciale.

⁽⁷⁾ GUNN et MARSCHALL, *Proc. Royal Soc. Edim.*, **40**, 1920, p. 140.

⁽⁸⁾ BERREDO CARNEIRO, *O « Curare » venenos das flechas na e mazonia*, Lisbonne, 1945.

le diméthylacétonylcarbinol, ont de même une remarquable analogie tant physiologiquement ⁽¹⁾ que pour leurs spectres de fluorescence visible;

d. la 2-méthyl-6-hydroxy 1.2.3.4-tétrahydroïsoquinoléine est hypotensive, alors que son dérivé de structure chimique très voisine : la 2-méthyl 6.7-dihydroxy est hypertensive. Leurs solutions aqueuses possèdent des spectres de fluorescence visible différents.

2° Carbures cancérigènes : la 20-méthylcholantrène, la 1.10-diméthyl 7.8-benzacridine et la 9-chloro-1.2-benzanthracène qui sont cancérigènes ont des spectres de fluorescence visible très voisins. Alors que la 1.10-diméthyl-5.6-benzacridine très voisine chimiquement de l'un des précédents, et non cancérigène, a un spectre différent des précédents.

3° Antibiotiques : la pénicilline, la gramicidine, la streptomycine et même la laurylbenzyltriméthylammonium (chlorure) présentent des spectres de fluorescence très voisins tendant à prouver qu'en dehors de leurs modes d'action déjà partiellement connus, ils ont en commun un processus antibiotique d'un mécanisme ignoré jusqu'ici.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La composition du tégument et ses modifications au moment de la mue chez les Myriapodes Diplopodes.* Note de M. YVES SAUDRAY, présentée par M. Louis Fage.

La structure du tégument des Diplopodes a été décrite récemment, par G. Blower ⁽¹⁾. La composition du squelette tégumentaire avait déjà fait l'objet de quelques indications de M. Lafon ⁽²⁾.

La présente Note apporte quelques précisions sur la composition du tégument et décrit sommairement quelques-unes des modifications correspondant à la mue.

1° Le tégument des Diplopodes contient principalement des sels de calcium (72 à 78 % du poids sec). Ces sels sont du carbonate, mélangé d'un peu de phosphate.

L'examen optique, en lumière polarisée, montre que le calcaire est à l'état amorphe chez toutes les espèces étudiées : *Pachybolus ligulatus* Voges; *Ophistreptus digitulatus*, *Glomeris marginata* Villers, *Tachypodoiulus niger* Leach, *Cylindroiulus silvarum* Mein, *Polydesmus complanatus* L. L'état amorphe du calcaire tégumentaire semble lié au rapport phosphates/carbonates du tégument; M. Prenant ⁽³⁾ a montré, que chez les Crustacés,

(⁰) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 691.

(¹) *Quart. J. micr. Sc.*, 92, part. 2, 1951.

(²) *Ann. Sc. nat. zool.*, 5, 1943, p. 113.

(³) *Ann. Physiol. et Physic. chim. biol.*, 2, 1927, p. 818-843.

ce rapport, exprimé sous la forme P_2O_5/CO_2 , est généralement supérieur à 0,105 quand le calcaire est amorphe. Chez tous les Diplopodes à calcaire amorphe énumérés ci-dessus, ce rapport est également supérieur à 0,105.

Le calcium représente de 20 à 25 % du tégument sec chez les animaux en intermue. Le tégument mobilise la quasi-totalité du calcium de l'organisme (90 à 92 % du calcium total chez *Tachypodoiulus niger* en intermue). Le calcium extra tégumentaire est en réalité essentiellement celui des aliments (bois) contenus dans le tube digestif.

2° La matière organique (insoluble dans l'acide trichloracétique à 10 %), représente de 22 à 28 % du tégument, le rapport matières organiques/sels minéraux variant de 0,26 à 0,34. La matière organique contient surtout de la chitine (68 à 76 %) et elle est pauvre en azote (7,5 à 8,5 %); résultats concordant avec ceux de M. Lafon sur des Diplopodes exotiques.

3° L'importance relative du squelette tégumentaire est considérable; il représente environ la moitié du poids de la substance sèche totale de l'animal en intermue (55 % chez *Pachybolus*, 50 % chez *Ophistreptus*, 45 % chez *Glomeris*). L'importance pondérale du squelette tégumentaire accroît encore l'intérêt que présente l'étude des modifications subies au cours de la mue.

4° Corrélativement à l'importance pondérale du squelette, l'exuviation représente pour l'animal, une importante perte de poids : 29 % du poids sec initial chez *Glomeris*, 25 % chez *Tachypodoiulus niger*; le poids frais variant beaucoup moins fortement, car l'exuvie fraîche contient très peu d'eau. Chez *Glomeris*, environ les 2/3 du tégument partent à la mue; l'animal venant de muer ayant, évidemment, un squelette tégumentaire dont l'importance relative est moindre qu'en période préexuviale.

5° Tandis que le bilan pondéral de l'exuviation se solde par une perte de 1/4 environ, le bilan calcique, par suite de la composition tégumentaire, est plus important; la perte étant de l'ordre de 2/5 du calcium préexistant (37 % chez *Glomeris*, 43 % chez *Tachypodoiulus*).

6° Il n'y a pas une modification sensible du rapport matières organiques/sels minéraux dans les couches les plus externes du tégument qui viennent d'être rejetées; chez *Ophistreptus*, il passe de 0,28 pour le tégument à 0,25 pour l'exuvie.

La teneur en calcium est du même ordre dans l'exuvie que dans le tégument initial : 22 % contre 23 dans le tégument chez *Ophistreptus*, 23 % contre 25 % chez *Glomeris*, 30 % contre 29 % chez *Tachypodoiulus*. Il ne semble donc pas y avoir de résorption sélective de la matière organique avant l'exuviation, semblable à celle signalée par Drach et Lafon chez les Décapodes Brachyours (⁴).

(⁴) *Arch. Zool. exp. et gén.*, t. 82, notes et revue n° 3, 1942, p. 100-118.

7° En revanche, la composition de la matière organique paraît subir des modifications. L'exuvie est plus riche en chitine que le tégument initial (82 % contre 70 %), et moins riche en azote. Le rapport chitine/protides déjà élevé dans le tégument, s'est encore accru. Il semble donc, qu'il y ait eu une résorption sélective des protides vers l'intérieur, avant l'exuviation, à moins que les couches superficielles du tégument ne diffèrent par leur composition des couches profondes. Des recherches sont en cours, pour élucider ce problème.

8° Après la mue, l'accroissement tégumentaire, qui porte essentiellement sur la masse du tégument (sans variation bien notable de composition), ne peut se faire que par les apports alimentaires, les Diplopodes, Arthropodes terrestres, tirant tout leur calcium de l'alimentation.

La reconstitution du tégument s'opère, semble-t-il, par simple épaissement à partir de l'intérieur. Il ne semble pas exister chez les Myriapodes Diplopodes d'organes de réserves calciques comme l'on en trouve chez les Crustacés (hépatopancréas des Brachyours, gastrolithes, etc.).

De nombreux spodogrammes de coupes transversales (à divers échelons), effectués chez *Glomeris*, *Tachypodoiulus*, *Polydesmus*, en intermue, ne m'ont jamais montré de réserves calciques internes localisées, précipitables sous la forme de cristaux caractéristiques de SO_4Ca .

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les acides gras de la souche humaine H-37 Ra de Mycobacterium tuberculosis* ⁽¹⁾. Note de M. **JEAN ASSELINEAU**, présentée par M. Jacques Duclaux.

A partir de la souche avirulente H-37 Ra, nous avons isolé les acides palmitique, n-hexacosanoïque, tuberculostéarique et mycocéranique. Les acides insaturés, en particulier l'acide mycolipénique, semblent n'exister qu'en très faible proportion.

La récente publication de Cason et ses collaborateurs ⁽²⁾ sur les acides gras de la souche H-37, nous incite à exposer nos premiers résultats concernant la composition en acides gras de la souche H-37 Ra.

Les acides gras de chaque groupe de lipides ⁽³⁾ ont été séparés en acides solides et acides liquides par différence de solubilité des sels de plomb dans l'alcool. Les *acides solides* ont été analysés par chromatographie de

⁽¹⁾ 26^e communication sur les Constituants du Bacille tuberculeux; 25^e comm., voir H. DEMARTEAU-GINSBURG, A. GINSBURG et F. LEDERER, *Biochim. Biophys. Acta*, **11**, 1953, (sous presse).

⁽²⁾ J. CASON, G. SUMRELL, C.-F. ALLEN, G.-A. GILLIES et S. ELBERG, *J. Biol. Chem.*, **205**, 1953, p. 435.

⁽³⁾ Pour un exposé sur la chimie des lipides du Bacille tuberculeux, voir J. ASSELINEAU et E. LEDERER, *Prog. Chim. subst. organ. natur.*, **10**, 1953, p. 170.

partage sur acide silicique ⁽⁴⁾. Les *acides liquides* ont été méthylés par le diazométhane et chromatographiés sur alumine; les diverses fractions obtenues ont été ensuite distillées dans un tube à boules.

Les *acides solides* sont constitués principalement par de l'*acide palmitique* [isolé dans le cas des graisses : F 60°, P. M. (titrage) 240; trouvé % : C 75,06; H 12,66; calculé pour C₁₆H₃₂O₂ : P. M. 256; C 74,94; H 12,58], de l'*acide n-hexacosanoïque* (isolé dans le cas des cires A : F 85°, P. M. (titrage) 412; trouvé % : C 78,72; H 13,23 calculé pour C₂₆H₅₂O₂ : P. M. 399; C 78,72; H 13,21), avec des quantités plus faibles d'acides myristique et stéarique.

L'*acide tuberculostéarique*, isolé des graisses et du phosphatide, représente l'acide ramifié le plus abondant (analyses, voir tableau). Le spectre infrarouge du tuberculostéarate de méthyle ne montre aucune des bandes caractéristiques du cycle propanique (3,3 et 9,8 μ). L'acide libre, F 10-11°, fournit le *tuberculostéaramide*, F 76° (trouvé % : C 76,91; H 13,34; N 4,67; calculé pour C₁₉H₃₉ON : C 76,70; H 13,21; N 4,71). L'acide tuberculostéarique, isolé *sans hydrogénation*, est donc un acide ramifié qui possède les mêmes propriétés que l'acide D (—) méthyl-10 stéarique ⁽⁵⁾; ceci élimine l'éventualité d'une formation de ce dernier par hydrogénolyse d'un acide du type lactobacillique ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾.

L'*acide mycolipénique* ⁽⁸⁾ a été recherché dans les fractions de chromatographie en se servant des trois propriétés suivantes : forte dextrorotation, point d'ébullition élevé et forte absorption à 217 mμ. Une chromatographie témoin montre que le mycolipénate de méthyle n'est que légèrement plus adsorbé sur alumine que le tuberculostéarate. La seule fraction d'ester susceptible de renfermer du mycolipénate de méthyle, est une fraction à haut point d'ébullition, optiquement inactive, présente à côté du tuberculostéarate de méthyle dans les premiers éluats de la chromatographie des esters des graisses (trouvé % : C 79,82; H 13,06; OCH₃ 6,53; calculé pour C₂₈H₅₄O₂ : C 79,55; H 12,88; OCH₃ 7,34; calculé pour C₃₂H₆₄O₂ : C 79,93; H 13,42; OCH₃ 6,45). Cette fraction pourrait être constituée par un mélange de mycolipénate et de mycocéranate de méthyle (spectre ultraviolet : ε = 1150 à 217 mμ). *L'acide mycolipénique n'existe donc qu'en très faible proportion dans la souche avirulente H-37 Ra.*

L'ester de l'*acide mycocéranique* ⁽⁹⁾ a été isolé par simple distillation des esters des acides liquides des cires A : [α]_D — 6°; n_D²¹ 1,4562 (analyse, voir

⁽⁴⁾ L.-L. RAMSEY et W.-I. PATTERSON, *J. Assoc. Off. Agric. Chemists*, **31**, 1948, p. 441.

⁽⁵⁾ S. STÄLLBERG-STENHAGEN, *Ark. Kemi, Min. Geol.*, **26 A**, 1948, N° 12.

⁽⁶⁾ Acide à cycle propanique isolé des lipides de *L. arabinosus*, par K. HOFMANN et R. A. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 4328.

⁽⁷⁾ Ce résultat, confirmé par Cason et ses collaborateurs ⁽²⁾, avait déjà été mentionné par nous dans la revue citée sous ⁽³⁾.

⁽⁸⁾ N. POLGAR et R. ROBINSON, *Chem. Ind.*, 1951, p. 685.

⁽⁹⁾ N. POLGAR, *Chem. Ind.*, 1953, p. 353.

tableau). Son spectre infrarouge est identique à celui d'un échantillon de mycocéranate de méthyle dû au Docteur N. Polgar.

Tableau des analyses.

Esters méthyliques.	Trouvé %.				Formule envisagée.	Calculé %.			
	C.	H.	OCH ₃ .	C—CH ₃ .		C.	H.	OCH ₃ .	C—CH ₃ .
Tuberculostéarate isolé :									
des graisses.....	77,07	12,87	10,02	8,24	C ₂₆ H ₄₀ O ₂	76,86	12,90	9,93	4,81
du phosphatide.....	77,00	12,88	9,90	7,45	—	—	—	—	—
Mycocéranate.....	80,05	13,48	6,40	10,65	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	79,93	13,42	6,45	3,19
Ester lévogyre {	Fraction 1..	76,70	12,69	10,40	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	76,45	12,83	10,39	5,0
	Fraction 2..	76,28	12,75	11,18	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	75,98	12,75	10,91	—
Diester du diacide insaturé...	69,90	8,55	21,35	—	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	70,09	9,15	20,12	—

Un *acide lévogyre*, en C₁₇ ou C₁₈, existe en proportion importante dans les graisses. Son ester méthylique ($[\alpha]_D - 8^\circ$; $n_D^{21} 1,4505$) est plus fortement adsorbé sur alumine que le tuberculostéarate. Il s'agit d'un acide qui possède une seule ramification (analyse, voir tableau) qui serait située près du carboxyle, en raison du pouvoir rotatoire élevé; *amide*, F 70-73° (trouvé % : C 75,80; H 12,95; N 4,99; C₁₈ H₃₇ ON, calculé %, C 76,25; H 13,15; N 4,94).

Un *diacide* en C₁₈ (non isolé à l'état pur) est présent dans l'éluat étheré de la chromatographie des esters d'acides isolés des graisses; il est fortement insaturé (ester : $E_{0,05} 160^\circ$, $[\alpha]_D - 6^\circ$, spectre U. V. $\lambda_{\max} 245 m\mu$, $\epsilon = 15\,400$ et $\lambda_{\max} 295 m\mu$, $\epsilon = 2\,230$) (analyse, voir tableau).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La dégradation du β -hydroxybutyrate par les extraits de Clostridium saccharobutyricum*. Note (*) de MM. BENTION NISMAN, GEORGES N. COHEN, M^{lle} SUSAN WIESENDANGER et M. JEKISIEL SZULMAJSTER, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude des cofacteurs nécessaires à la dégradation du β -hydroxybutyrate par des extraits obtenus à partir de suspensions ultrasonnées de *Cl. saccharobutyricum*.

Il a été montré précédemment ⁽¹⁾, ⁽²⁾ que les suspensions de *Cl. saccharobutyricum* GR4 dégradent le β -hydroxybutyrate en acétylacétate et acétate en présence d'oxygène comme accepteur d'hydrogène et en butyrate et acétate en son absence. L'objet de cette Note est de préciser le mécanisme enzymatique de cette dégradation. Nous avons utilisé des extraits du même organisme, obtenus sous l'action des ultrasons sur les suspensions lavées.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ B. NISMAN, G. COHEN-BAZIRE et G. N. COHEN, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 421.

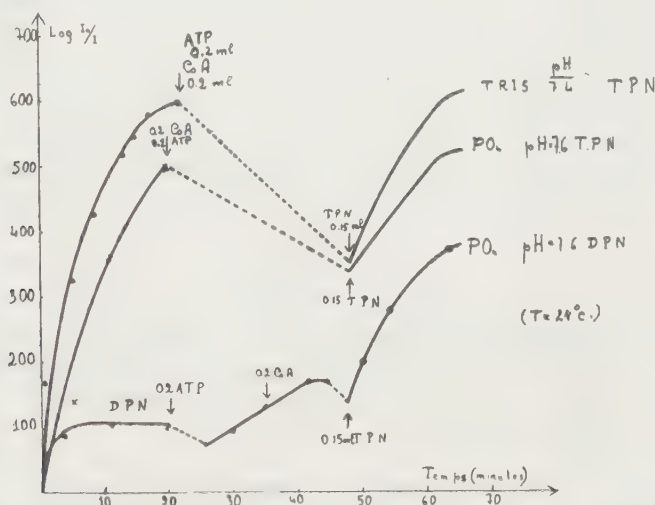
⁽²⁾ G. N. COHEN et G. COHEN-BAZIRE, *Nature*, London, 166, 1950, p. 1077.

Réactions catalysées par les extraits. — La dégradation du β -hydroxybutyrate par ces extraits peut être schématisée comme suit :

1. β -hydroxybutyrate $\xrightleftharpoons[\text{TPN ou DPN}]{\text{TPN ou DPN}}$ acétylacétate + TPNH ou DPNH;
2. Acétylacétate $\xrightleftharpoons[\text{ATP + C.A.}]{\text{ATP + C.A.}}$ acétoacétyl-CoA;
3. Acétoacétyl-CoA $\xrightleftharpoons[\text{C.A.}]{\text{C.A.}}$ 2 acétyl-CoA;
4. Acétyl-CoA $\xrightleftharpoons[\text{PO}_4]{\text{PO}_4}$ acétyl-phosphate.

Ces réactions sont catalysées respectivement : 1° par la déshydrogénase proprement dite; 2° par un enzyme qui active l'acétylacétate; 3° par la β -cétio-thiolase (³); 4° par la phosphotransacétylase (⁴). Les produits finaux de la dégradation dépendront du nombre de ces enzymes dans un extrait donné.

Étude de la réaction 1 : L'activité enzymatique dépend de la présence du TPN ou du DPN et du glutathion. La réduction directe du TPN ou du DPN en présence de l'enzyme et du substrat (enzyme dialysé préalablement en pré-



100 μ M de tampon TRIS pH, 7,4 ou phosphate pH, 7,6 + 10 μ M de substrat + 5 μ M de glutathion + 50 μ M KCl + 10,1 mg enzyme (dialysé pendant 6 h) DPN ou TPN : $3,4 \cdot 10^{-3}$ M. ATP : $0,5 \cdot 10^{-3}$ M.

sence d'un réducteur) a été observée spectrophotométriquement par augmentation de l'absorption spécifique à 340 m μ . Cette réduction est beaucoup plus intense avec le TPN qu'avec le DPN dans les mêmes conditions expérimentales (*fig. 1*). La vitesse de la réduction de ces deux cofacteurs tombe rapidement à zéro (*fig. 1*).

(³) *Bioch. Biophys. Acta.*, **12**, 1953, p. 299.

(⁴) E. R. STADTMAN, *J. Cell. Comp. Physiol.*, **41**, suppl. I, p. 89.

Le glutathion n'a aucun effet sur la réduction enzymatique du DPN ou du TPN en absence du substrat. La réduction est beaucoup plus faible si l'on remplace le glutathion par la cystéine, le sulfure de sodium ou le thioglycolate. On est donc en droit de conclure que le glutathion est un cofacteur du système β -hydroxybutyrique déshydrogénase.

Étude des réactions 2 et 3 : La présence d'un système qui condense l'acétyl-CoA a déjà été signalée par Nisman et Mager (³); ce système a été décrit par Lynen et Ochoa (³) et correspond à la β -céto-thiolase qui catalyse la réaction d'équilibre 3. Par contre, la réaction 2 qui se traduit par une activation de l'acétylacétate n'avait jamais été décrite dans un système bactérien. Cette activation a pu être mesurée par l'augmentation de l'absorption spécifique à 303 m μ (qui correspond au maximum d'absorption de l'acétoacétyl-CoA) en partant d'un extrait ne contenant pas les enzymes 3 et 4 du système β -hydroxybutyrate + TPN + glutathion + CoA + ATP. La détection de l'acide hydroxamique formé en présence d'hydroxylamine dans les mêmes conditions aboutit aux mêmes conclusions. La réoxydation en présence de CoA et d'ATP du TPN réduit enzymatiquement permet de conclure dans le même sens (*fig 1*).

Étude de l'oxydation aérobie. — L'oxydation aérobie (suivie manométriquement) dépend aussi de la présence du TPN (ou du DPN) et du glutathion (tableau I). En présence de tous les enzymes mentionnés plus haut, cette oxydation exige en outre la présence du CoA, de l'ATP et de phosphate inorganique.

TABLEAU I.

Les cupules de Warburg contiennent dans la partie centrale : le substrat + 100 μ M tampon TRIS (tris-hydroxyméthyl-amino-méthane) + 0,34 μ M TPN ou DPN (sauf dans les cas indiqués sur le tableau) + les autres constituants indiqués plus bas. Dans la partie latérale 0,5 ml enzyme (30-35 mg poids sec) + 5 μ M de glutathion réduit. Dans le puits central : 0,2 ml KOH à 20 %.

Enzyme.	Quantité initiale substrat (μ M).	Additions.	— O ₂ (μ M).	+ Acétyl- acétate (μ M).	+ Acétate (μ M).	+ Acide hydrox- amique (μ M).
I ₄	30	sans DPN ou TPN	1,6	2	—	—
I ₄	30	+ TPN	13,4	17,6	—	—
G ₄	20	TPN + 100 μ M PO	9	14	6	—
G ₄	20	TPN + 26 μ M ATP ₄	11	5	30	—
II ₄	20	TPN	—	6,5	0	0
II ₄	20	{ 26 μ M ATP + 3 OU } CoA + TPN {	—	7,6	0	0,8

(³) *Nature*, London, **169**, 1952, 709.

Le fait que les réactions décrites ont lieu en présence soit de TPN, soit de DPN semble correspondre à l'existence de deux systèmes distincts.

La réversibilité de ces réactions enzymatiques fera l'objet d'une Note séparée ⁽⁶⁾.

PHARMACOLOGIE. — *Relations entre la structure chimique et les propriétés anticholinestérasiques d'un groupe d'inhibiteurs sélectifs de l'acétylcholinestérase globulaire du Chien.* Note (*) de MM. JOSEPH JACOB et ALBERT FUNKE, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Plusieurs dérivés diphenyliques et dicoumaraniques inhibent sélectivement la « vraie » cholinestérase des globules du Chien à des concentrations sans action sur la « pseudo » cholinestérase plasmatique. Cette sélectivité résulte surtout de la présence de deux fonctions basiques en position convenable et est influencée par des interactions entre divers autres facteurs structuraux.

Dans des Notes précédentes ⁽¹⁾, ⁽²⁾ il a été montré que le diiodométhylate de la bis-(pipéridinométhyl-2 coumaranyl-5) cétone (3318 CT) inhibe *in vitro* et *in vivo*, l'acétylcholinestérase (AcChE) des hématies de Chien pour des concentrations n'affectant pas l'activité de la pseudo-cholinestérase du plasma du même animal. Nous présentons ici les résultats observés, *in vitro*, avec des composés apparentés au 3318 CT (méthode de Warburg).

Aucune de ces substances n'a une activité inhibitrice accusée vis-à-vis de la cholinestérase plasmatique (tableau). Par contre, les activités anti — AcChE (tableau) sont le plus souvent très nettes : ne font exception que le 3298 CT, qui est un dérivé monobasique ⁽³⁾, et le 1446 F, dérivé dibasique en *o* — *o'*. Le 1466 F, isomère en *m* — *m'* du 1446 F, est déjà plus efficace que ce dernier. Tous les autres corps diabasiques (composés diphenyliques en *p* — *p'*, et dicoumaraniques en 2 — 2') le sont encore davantage; pour ces dérivés actifs, la présence d'un pont cétonique (mais non d'un pont —O— ou —CH₂—) se révèle systématiquement favorable mais dans une mesure différente selon les cas. L'existence des noyaux furaniques et la transformation des amines tertiaires en fonctions ammonium quaternaires ont des influences variables selon les composés considérés.

La sélectivité de l'action anti-AcChE est exprimée par les rapports α/β de la dernière colonne du tableau, cette expression n'étant valable que pour les

⁽⁶⁾ J. SZULMAJSTER, B. NISMAN et G. N. COHEN (sous presse).

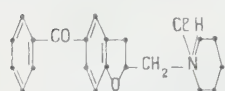
(*) Séance du 9 décembre 1953.

⁽¹⁾ A. FUNKE, J. JACOB et K. VON DÄNIKEN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 149.

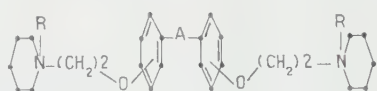
⁽²⁾ J. JACOB, *Experientia* (sous presse).

⁽³⁾ De nombreux dérivés monobasiques voisins préparés par FUNKE et VON DÄNIKEN (*Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 457) sont également inactifs.

conditions expérimentales résumées dans le tableau car les inhibiteurs décrits ici sont compétitifs et réversibles (²). Avec cette réserve, on constate que la sélectivité existe pour tous les composés porteurs de deux fonctions basiques en position convenable sur les noyaux. Cette caractéristique structurale, essentielle pour cette série, semble avoir une signification assez générale puisque d'autres anti-AcChE sélectifs très récemment décrits, le 302 IS (⁴), le 284-C 51 et les corps voisins (⁵), tout comme 2842 CT (⁶), la présentent également. L'influence des autres facteurs étudiés varie selon le composé en cause.



I (3298 CT)



II (a)



II (b)

					Concentration inhibant de 50 % (<i>in vitro</i>) les cholinestérases (+) (Chien).		
					α	β	Rapports $\frac{\alpha}{\beta}$
					Plasmatique.	Globulaire.	
I. Dérivé monobasique (++)	3298 CT...	—	—	—	$>1.10^{-3}$	$>1.10^{-4}$	—
II. Dérivés dibasiques :							
a. Diphényliques (+++)							
{	1446 F ...	<i>o-o'</i>	—	ClH	1.10^{-4}	$>1.10^{-4}$	<1
	1466 F ...	<i>m-m'</i>	—	ClH	6.10^{-4}	6.10^{-6}	100
	1389 F ...	<i>p-p'</i>	—	ClH	3.10^{-4}	3.10^{-7}	1 000
	3320 CT...	<i>p-p'</i>	CO	ClH	1.10^{-4}	$1-3.10^{-7}$	300-1 000
	3326 CT...	<i>p-p'</i>	CO	CH ₃ I	1.10^{-4}	$1-3.10^{-7}$	300-1 000
{	3157 CT...	<i>2-2'</i>	—	ClH	$\approx 3.10^{-4}$	3.10^{-6}	100
	3287 CT...	<i>2-2'</i>	—	CH ₃ I	3.10^{-4}	3.10^{-6}	100
	3191 CT...	<i>2-2'</i>	O	ClH	3.10^{-4}	3.10^{-6}	100
	3293 CT...	<i>2-2'</i>	CH ₂	ClH	3.10^{-4}	3.10^{-6}	100
	3204 CT...	<i>2-2'</i>	CO	ClH	3.10^{-4}	1.10^{-7}	3 000
	3318 CT...	<i>2-2'</i>	CO	CH ₃ I	1.10^{-4}	$0,5-1.10^{-8}$	10 000-20 000
III. Prostigmine.....		—	—	—	$<1.10^{-7}$	$1-3.10^{-7}$	<1

(+) Concentrations terminales : plasma citraté 1/30; hématies lavées et hémolysées 1/24; substrat (ajouté au mélange enzyme inhibiteur) acétylcholine 0,06 M (plasma) ou 0,005 M (hématies). (++) Dérivés CT synthétisés par Funke et V. Däniken (*loc. cit.*). (+++) Dérivés préparés : F, par Strickler (*Thèse Doctorat*, Paris, 1938); CT, par l'un de nous (A. F.).

En effet, la fonction cétonique est favorable pour nos dérivés dicoumaraniques mais non pour nos dérivés diphényliques; le noyau furanique est utile

(⁴) F. BOVET-NITTI, *Rend. Ist. Sup. San.*, **12**, 1949, p. 138.

(⁵) F. G. COPP, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3116; L. AUSTIN et W. K. BERRY, *Biochem J.*, **53**, 1953, ix P.

(⁶) A. FUNKE et F. DEPIERRE, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 245; F. DEPIERRE, Communication personnelle.

pour les composés cétoniques mais non pour les composés non cétoniques; enfin la transformation des amines tertiaires en fonctions ammonium quaternaires n'accroît la sélectivité que dans le cas du 3318 CT. Il convient cependant de ne pas négliger ces facteurs puisque c'est des inter-relations entre fonction cétonique, groupe furanique, et fonction ammonium quaternaire, que résulte la sélectivité tout particulièrement développée du 3318 CT.

En première approximation, la structure essentiellement dibasique des corps étudiés ici ainsi que des 2842 CT, 284-C 51 et dérivés voisins, conduit à penser que ces inhibiteurs se combinent essentiellement avec le (ou les) groupement (s) anionoïde (s) des AcChE, ce qui opposerait leur mécanisme d'action à celui des composés à fonctions uréthanes et à celui des inhibiteurs phosphorés. Ceci permettrait également, dans une certaine mesure, de rendre compte de leur sélectivité, car les groupements anionoïdes des « pseudo » cholinestérases ont, s'ils existent, un rôle beaucoup plus effacé dans ces derniers enzymes que dans les AcChE.

MICROBIOLOGIE. — *Réactions diastasiques entre les filtrats de culture de germes différents.* Note de MM. RAOUL KOURILSKY, RÉMY RICHOU et M^{me} HENRIETTE RICHOU, présentée par M. Gaston Ramon.

Nous avons montré antérieurement avec G. Ramon ⁽¹⁾ que le pouvoir antibiotique des filtrats de culture de *Penicillium notatum* à l'égard du Staphylocoque et du Bacille diphtérique est très altéré, sinon entièrement détruit par les filtrats de culture d'*Actinomyces griseus*. Par contre, l'activité antibiotique des filtrats d'*Actinomyces* ne paraît guère atteinte par le complexe antagoniste retiré de la culture du *Penicillium*.

Au cours de nouveaux essais, nous avons cherché à nous rendre compte si dans les mélanges de différents filtrats de culture on enregistrerait une baisse des pouvoirs gélatinolytique, fibrinolytique et antidotique de ces filtrats.

Dans une première expérience nous avons préparé des mélanges renfermant, à parties égales, un filtrat de culture de *Penicillium* (n° 50) et un filtrat de culture d'*Actinomyces* (n° 51). Ces mélanges ont été conservés soit à la température du frigorifique (+ 4°), soit à celle du laboratoire (+ 20°), soit à celle de l'étuve (+ 37°). Les pouvoirs diastasiques et antidotique de ces mélanges et de filtrats témoins, conservés pendant le même temps à la même température, sont titrés à différentes reprises (tableau I).

Dans une deuxième expérience, nous avons préparé une série de mélanges à parties égales en utilisant des filtrats de culture de *P. notatum*, d'*A. griseus*, de *Proteus*, de *P. aeruginosa*, de *B. subtilis*. Le pouvoir gélatinolytique de ces divers mélanges et des filtrats témoins a été évalué après un séjour de 13 jours à l'étuve à 37° (tableau II).

(¹) G. RAMON et R. RICHOU, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1605; *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 140.

TABLEAU I.

Contact.	Filtrats.	Pouvoir			
		antidotique.	gélatinolytique.	fibrinolytique.	
31 jours au frigo + 3°	Mélange.....	+10 —30	2000	+30 —50	
	n° 50.....	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50	
	n° 51.....	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50	
7 jours à + 20°	Mélange.....	+10 —30	2000	+30 —50	
	n° 50.....	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50	
	n° 51.....	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50	
7 jours à + 37°	Mélange.....	+10 —30	1000	+10 —30	
	n° 50.....	+ 3 —10	1000	+10 —30	
	n° 51.....	+10 —30	1000	30	
60 jours au frigo + 3°	Mélange.....	+10 —30	2000	+30 —50	
	n° 50.....	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50	
	n° 51.....	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50	
23 jours à + 20°	Mélange.....	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50	
	n° 50.....	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50	
	n° 51.....	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50	
23 jours à 37°	Mélange.....	+ 3 —10	+ 500 —1000	+10 —30	
	n° 50.....	— 1	+ 100 — 300	+10 —30	
	n° 51.....	+ 3 —10	+ 500 —1000	+10 —30	

TABLEAU II.

Mélanges.	Titre gélatinolytique (en unités).
Filtrat <i>Penicillium</i>	500
» <i>Actinomyces</i>	+100 — 300
» <i>Proteus</i>	+ 10 — 30
» <i>P. æruginosa</i>	+500 — 800
» <i>Subtilis</i>	+800 —1000
<i>F. Penicillium</i> + <i>F. Actinomyces</i>	+300 — 500
» + <i>F. Proteus</i>	300
» + <i>F. P. æruginosa</i>	+500 — 800
» + <i>F. Subtilis</i>	+500 — 800
<i>F. Actinomyces</i> + <i>F. Proteus</i>	+100 — 300
» + <i>F. P. æruginosa</i>	+300 — 500
» + <i>F. B. subtilis</i>	+500 — 800
<i>F. Proteus</i> + <i>F. P. æruginosa</i>	+100 — 300
» + <i>F. B. subtilis</i>	300
<i>F. P. æruginosa</i> + <i>F. B. subtilis</i>	500

Contrairement au pouvoir antibiotique, les pouvoirs antidotique, gélatinolytique et fibrinolytique des filtrats de culture de *P. notatum* et d'*A. griseus* ne subissent pas, quand les filtrats sont mélangés, une baisse supérieure à celle enregistrée dans les filtrats maintenus séparément et pendant le même temps dans les mêmes conditions de température.

Il en est de même dans les mélanges de filtrats de culture de *P. notatum*, d'*A. griseus*, de *Proteus*, de *P. æruginosa* et de *B. subtilis*, pour lesquels on n'enregistre aucune baisse ou seulement une baisse peu sensible du pouvoir gélatinolytique ⁽²⁾.

Confirmant les constatations que nous avons faites antérieurement avec G. Ramon ⁽³⁾, ces résultats montrent que le pouvoir antibiotique et les pouvoirs diastasiques — en particulier le pouvoir antidotique — des filtrats de culture de germes antagonistes appartiennent à des principes différents, les principes responsables du pouvoir diastasique étant particulièrement résistants, alors que les principes antibiotiques sont relativement fragiles.

Du point de vue pratique, il apparaît donc possible de préparer des mélanges de filtrats de culture tels qu'ils soient doués d'un pouvoir fibrinolytique, d'un pouvoir antidotique et d'un pouvoir gélatinolytique élevés, mais il faudra tenir compte du fait que, dans ces mélanges, le pouvoir antibiotique de certains filtrats peut être plus ou moins altéré.

IMMUNOLOGIE. — *Influence d'une substance tréponémicide, la pénicilline, sur le nombre des lymphocytes sanguins du Lapin syphilité.* Note de MM. RAYMOND PAUTRIZEL, PAUL MATTERN et M^{me} FRANÇOISE SZERSNOVICZ-LÉGLISE, transmise par M. Henri Devaux.

La destruction des tréponèmes par la pénicilline s'accompagne chez le Lapin syphilité d'une lymphopénie très accentuée. Cet intense phénomène lymphopénique ne se produit pas avec l'animal neuf ou avec le Lapin syphilité débarrassé au préalable de ses spirochètes; il reflète la réponse de l'organisme parasité à la libération par la pénicilline des antigènes tréponémiques.

Parmi les substances tréponémicides, certaines comme la pénicilline manifestent leur activité à doses infinitésimales aussi bien *in vitro* qu'*in vivo* et sont dénuées, à ces doses, de toute activité toxique ou irritante pour le Lapin. Aussi, grâce à cette substance, nous avons pu étudier sur le Lapin syphilité certaines des réactions dues à la destruction des tréponèmes qu'il héberge.

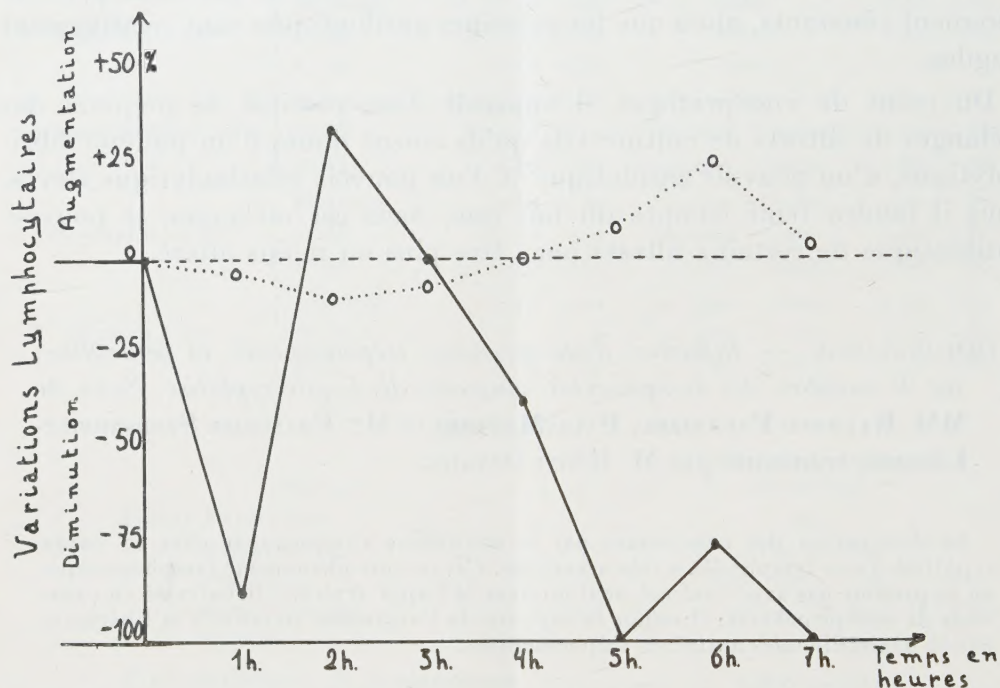
Après avoir constaté chez cet animal que parmi les différentes cellules sanguines, les lymphocytes, par leurs variations quantitatives reflètent le plus fidèlement la réponse à une agression, nous avons choisi, comme test, la mesure de la réponse lymphopénique. La numération des lympho-

⁽²⁾ Nous n'avons pas constaté non plus, dans ces différents mélanges, une diminution du pouvoir fibrinolytique des divers filtrats.

⁽³⁾ Voir par exemple G. RAMON et R. RICHOU, *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 197.

cytes a été faite en soustrayant du nombre des leucocytes totaux celui des cellules qui résistent à l'action lytique du liquide de dilution de Dunger.

A des lapins mâles inoculés avec *Treponema pallidum* (souche Nichols) on injecte par voie intramusculaire 1 cm³ d'une solution de pénicilline G sodique contenant de 5 000 à 100 000 unités; l'injection de cet antibiotique a lieu de deux à dix semaines après l'inoculation des tréponèmes. La numération des lymphocytes sanguins est faite juste avant l'injection de pénicilline puis, après celle-ci, toutes les heures durant 7 h.



Évolution de la teneur du sang en lymphocytes après injection de pénicilline à un lapin syphilité (*trait plein*) et à un lapin témoin (*trait pointillé*). L'augmentation ou la diminution du nombre des lymphocytes est exprimée en pourcentage par rapport au nombre initial de ces éléments; celui-ci correspond au 0 de la ligne des ordonnées.

Chez tous les lapins syphilités, on constate un effondrement de la moitié au moins du nombre des lymphocytes. Dans beaucoup de cas, la réponse lymphopénique est telle qu'on ne trouve plus, pendant un certain temps tout au moins, de lymphocytes sanguins. Il arrive aussi que cette réponse se fasse en deux temps, une poussée de lymphocytose brisant en quelque sorte la continuité de la réponse. Cette réponse lymphopénique est d'une sensibilité extrême. Elle ne semble influencée ni par la quantité de pénicilline injectée (du moins aux doses employées), ni par l'ancienneté de l'infestation, ni par le taux des anticorps circulants (réagine syphilitique). Chez certains animaux inoculés depuis peu, la réponse lymphopénique

fut très nette à la suite de l'injection de pénicilline, alors que la réagine syphilitique n'existait pas encore dans le sérum en quantité suffisante pour être décelée par les tests sérologiques habituels.

D'autre part, chez des animaux non syphilités ayant reçu également 50 000 unités/kg de pénicilline, il ne se produit jamais de diminutions supérieures à 25 % du nombre initial des lymphocytes.

Des lapins syphilités, soumis au préalable à une thérapeutique stérilisante, se comportent exactement, à la suite de l'injection de pénicilline, comme des animaux neufs : on ne constate jamais cette lymphopénie intense, notée avec les lapins porteurs de tréponèmes, et cela même si l'animal a été stérilisé depuis peu et possède encore une grande quantité d'anticorps circulant dans le sang.

Cette lymphopénie reflète, selon nous, le conflit entre les antigènes tréponémiques libérés et les anticorps élaborés par l'hôte.

La diminution considérable du nombre des lymphocytes circulant à la suite de l'injection de pénicilline à l'animal syphilité traduit de façon fidèle la réponse de l'organisme parasité à la brutale destruction des tréponèmes et constitue un nouveau test particulièrement sensible de l'allergie syphilitique chez le Lapin.

La séance est levée à 16 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMBRE 1953

(suite et fin).

O arroz (Estudo botânico), por JOÃO DE CARVALHO e VASCONCELLOS. Lisboa, Ministério da economica, 1953; 1 vol. 23,5 cm.

Les lapons du Finnmarck. Essai de géographie humaine et de psychologie des peuples, par MARC-ÉTIENNE FICATIER et PIERRE VASSAL. Le Havre, Imprimerie Marcel Etaix, 1949; 1 fasc. 24 cm.

Enquête anthropologique dans le département des Hautes-Alpes : Résultats préliminaires, par PIERRE-A. VASSAL. Extrait du *Bulletin de la Société d'anthropologie*. T. III, Dixième série, 1952; 1 feuille 24,5 cm.

Étude de quelques asymétries fonctionnelles, par PIERRE VASSAL; 1 fasc. 24,5 cm.

Répartition et morphologie du système pileux suivant les types humains, par PIERRE-A.-G. VASSAL. Extrait de la *Revue du pathologie comparée et d'hygiène générale*. T. LII. N° 638, 1952. Paris, Pacomhy, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Les conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 183 : *Les aspects nouveaux du mécanisme des métamorphoses chimiques*, par RENÉ AUDUBERT. Série D, n° 24 : *Machines pensantes*, par H. FREUDENTHAL. Paris, Université de Paris, 1953; 2 fasc. 18 cm.

British Spiders, by G. H. LOCKET and A. F. MILLIDGE. Vol. II. London, Royal Society, 1953; 1 vol. 21,5 cm.

Glasgow University Calendar 1953-1954, published by THE UNIVERSITY. Glasgow, Jackson, Son and Co, 1953; 1 vol. 22 cm.

Harold Bohr. Collected mathematical Works in three volumes, published by THE RASK-ØRSTED FOUNDATION and THE CARLSBERG FOUNDATION. København, Dansk Mathematisk Forening, 1952; 1 vol. 27,5 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Direction de la production industrielle et des mines. Division des mines et de la géologie. Service géologique. *Notes et Mémoires*. n° 72 bis. *Carte géologique provisoire des environs de Casablanca*, au 1/200 000°. *Notice explicative*, par GEORGES LECOINTRE et M. GIGOUT. Rabat, Imprimerie officielle, 1950; 1 fasc. 24,5 cm et 1 planche 80 × 50 cm.

Id. — *Feuille Hammada du Guir*, par GEORGES CHOUBERT, à l'échelle du 1/500 000°; 1 planche 112 × 76 cm.

Carte géologique d'exploration du territoire autonome du Tadla, par JACQUES BOURCART, 1942, à l'échelle du 1/200 000°; 1 planche 80 × 56 cm.

FIN DU TOME DEUX-CENT-TRENTE-SEPTIÈME.

